Erzeugung von Carbenen durch Gasphasenthermolyse von Acetaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

INGO LOOF

aus Brake/Unterweser

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Erzeugung von Carbenen durch Gasphasenthermolyse von Acetaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

INGO LOOF

aus Brake/Unterweser

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 1. Februar 1978
Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1978
Berichterstatter: Prof. Dr. R.W. Hoffmann
Mitberichterstatter: Prof. Dr. C. Wentrup

Diese Arbeit entstand in der Zeit von April 1975 bis November 1977 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn unter Anleitung von Herrn

Prof. Dr. R.W. Hoffmann,

dem ich für vielfältige Anregungen und Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet bin.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546010_0067

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthese und Thermolyse von 7-Acetoxy--7-phenylnorbornadien	9
2.1.	Gasphasenthermolyse von 3-Acetoxy-3-phenylquadricyclan	9
2.2.	Diskussion der Fluorenbildung anhand von Schema 1	10
2.3.	Synthese und Thermolyse von Acetoxy-phenylcycloheptatrien	13
2.4.	Zum Mechanismus der Fluorenbildung	16
2.5.	Zu erwartende Markierungsverteilung bei der Fluoren-Bildung	21
2.6.	Thermolyse der markierten Verbindungen 3-Acetoxy-3-pentadeuterophenylquadricyclan 3-Acetoxy-3 [^{12}C] phenylquadricyclan und Acetoxy(pentadeuterophenyl)cycloheptatrien	25
3.	Thermolyse von Benzhydrylacetat unter den Bedingungen der Vakuum-Blitz-Thermolyse	28
4.	Synthese und Thermolyse von C_7H_7-Acetaten	30
4.1.	Synthese von 7-Acetoxynorbornadien und 3-Acetoxyquadricyclan	31
4.2.	Synthese von 7-Acetoxycycloheptatrien	31

4.3. Thermolyse von 3-Acetoxyquadricyclan und 7-Acetoxynorbornadien 32

4.4. Thermolyse von 7-Acetoxycycloheptatrien und Benzylacetat 35

4.4.1. Thermolyse von 7-Acetoxynorbornadien und 3-Acetoxyquadricyclan 37

4.5. Synthese und Thermolyse von 7-Acetoxy-7-deuteronorbornadien und 3-Acetoxy-3-deuteroquadricyclan 39

4.6. Diskussion der Thermolyseergebnisse in 4.3., 4.4. und 4.5. 41

4.7. Zum Mechanismus der Fulvenallenbildung aus Phenylcarben 43

4.7.1. Thermolyse von 7-Acetoxynorbornadien, 3-Acetoxyquadricyclan, 7-Acetoxycycloheptatrien und Benzylacetat bei Temperaturen von 600 °C und höher 46

5. Synthese und Thermolyse von syn- und anti-tricyclo[4.1.0.$0^{2,4}$]hept-5-yl-acetat 49

5.1. Thermolyse von 5-Deutero-syn-tricyclo-[4.1.0.$0^{2,4}$]hept-5-yl-endo-acetat 53

6. Bildung von 1,3-Diphenylallen bei der Gasphasenthermolyse von 1,3-Diphenyl-prop-2-enolacetat 55

7. Zusammenfassung 60

Experimenteller Teil

1.	Allgemeines	65
2.	Für die Thermolysen benutzte Apparaturen	66
3.	Synthese und Thermolyse von 3-Acetoxy -3-phenylquadricyclan	67
3.1.	Thermolyse von 3-Acetoxy-3-phenylquadricyclan bei 350 °C	67
3.2.	Thermolyse von 3-Acetoxy-3-phenylquadricyclan bei 450 °C	67
3.3.	Synthese und Thermolyse von 3-Acetoxy -3-pentadeuterophenylquadricyclan	68
3.4.	Synthese und Thermolyse von 3-Acetoxy -3-[^{12}C]-phenylquadricyclan	68
3.5.	Thermolyse von Benzhydrylacetat bei 450 und 550 °C	70
3.6.	Darstellung von Acetoxy(phenyl)cycloheptatrien	70
3.7.	Thermolyse von Acetoxy(phenyl)cycloheptatrien	71
3.8.	Synthese und Thermolyse von Acetoxy(pentadeuterophenyl)cycloheptatrien	71
4.	Thermolyse von Benzhydrylacetat in der Apparatur b)	71
5.	Synthesen und Thermolysen der C_7H_7-Acetate	73
5.1.	Synthese von 7-Acetoxynorbornadien und 3-Acetoxyquadricyclan	73

5.2. Synthese von 7-Acetoxycycloheptatrien 73

5.3. Thermolyse von 3-Acetoxyquadricyclan 74

5.4. Thermolyse von 7-Acetoxycycloheptatrien und Benzylacetat 75

5.4.1. Thermolyse von 7-Acetoxynorbornadien und 3-Acetoxyquadricyclan 76

5.5. Synthese von 3-Acetoxy-3-deuteroquadricyclan 76

5.5.1. Umlagerung von 3-Acetoxyquadricyclan in 7-Acetoxynorbornadien mit Norbornadienylrhodiumchlorid 78

5.5.2. Thermolyse von 3-Acetoxy-3-deuteroquadricyclan 78

5.5.3. Thermolyse von 7-Acetoxy-7-deuteronorbornadien 79

5.6. Thermolyse von 3-Acetoxyquadricyclan bei 600 °C 79

5.6.1. Abfangversuch von Fulvenallen mit Diemethylamin 80

5.7. Thermolyse von 7-Acetoxycycloheptatrien bei 600 °C 80

5.8. Thermolyse von Benzylacetat bei 850 °C und 1000 °C 81

6. Synthese von syn- und anti-Tricyclo-$[4.1.0.0^{2,4}]$hept-5-yl-acetat 81

6.1. Thermolyse der isomeren syn- und anti-Tricyclo$[4.1.0.0^{2,4}]$hept-5-yl-acetate 82

6.1.1. Darstellung von 2,5-Cycloheptadien-1-yl-acetat 83

6.2. Synthese von 5-Deutero-syn-tricyclo-[4.1.0.$0^{2,4}$]hept-5-yl-acetat 84

6.3. Thermolyse von 5-Deutero-syn-tricyclo-[4.1.0.$0^{2,4}$]hept-5-yl-endo-acetat 84

7. Synthese von 1,3-Diphenylprop-2-en-1-yl-acetat 85

7.1. Thermolyse von 1,3-Diphenylprop-2-en-1-yl-acetat 86

7.2. Versuch zur Darstellung des 8-Cycloheptatrienyl-heptafulvenyliumacetats 86

7.3. Thermolyse des unter 7.2. gewonnenen Produktes 87

Literaturverzeichnis und Anmerkungen 88

THEORETISCHER TEIL

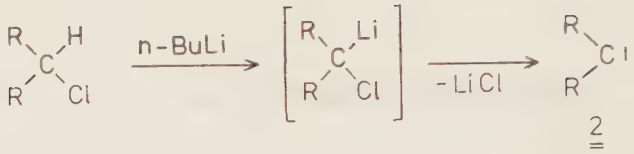
1. Einleitung und Problemstellung

Carbene nennt man kurzlebige Zwischenstufen, die ein zweibindiges Kohlenstoffatom mit Elektronensextett besitzen, wodurch ihre große Reaktivität hervorgerufen wird. So ist es nicht verwunderlich, daß bis jetzt eine Vielzahl von Arbeiten erschienen ist, die sich einerseits mit den mechanistischen Aspekten der Carbenerzeugung und Carbenreaktion, sowie andererseits mit dem präparativen Nutzen der Carbenchemie befassen und ihren Niederschlag in einigen umfassenden Übersichten gefunden haben [1,2,3,4]. Von den zahlreichen Methoden zur Carbenerzeugung sollen die wichtigsten im folgenden kurz beschrieben werden.

Vielfache Anwendung findet die baseninduzierte α-Eliminierung [5] besonders zur Darstellung von Dihalogencarbenen 1 aus Haloformen [6,7].

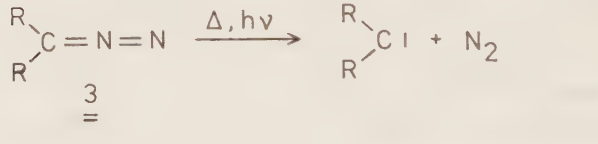
$$CHCl_3 + KOH \longrightarrow \underset{1}{:CCl_2} + KCl + H_2O$$

Aber auch andere Carbene wurden auf diese Art erzeugt, z.B. Dialkylcarben 2 [8,9].

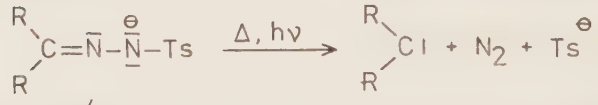


2

Am häufigsten angewendet wird jedoch die thermische bzw. photochemische Zersetzung von Diazoverbindungen. In erster Linie gehören hierzu die Zersetzung der Diazoalkane 3 [10] sowie die der Alkalimetallsalze von Tosylhydrazonen 4 [11] (Bamford-Stevens-Reaktion).



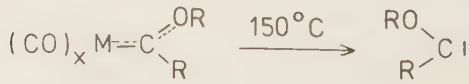
3



4

Etwas weniger gebräuchlich als Carbenvorstufen sind 3H-Pyrazole [12] und Diazirine [13].

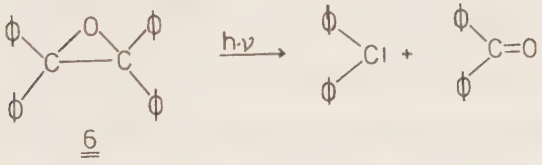
Die thermische Zersetzung von Übergangsmetallcarbenkomplexen 5 bietet einen prinzipiell neuen Zugang zu Carbenen [14,15].



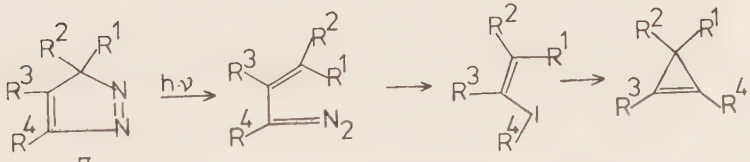
5

M = Cr, W, Mo R = Alkyl, Phenyl

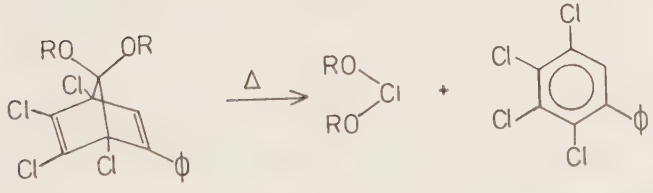
Einen weiteren Zugang zu Carbenen bietet das Prinzip der Cycloeleminierung, daß der Umkehrung einer Cycloaddition nach dem Klassifizierungssystem von Huisgen [16] entspricht. Als Vorstufen für solche zum Teil photochemisch wie thermisch ablaufenden Reaktionen eignen sich dreigliedrige Heterocyclen [17,18] wie Oxirane 6, Thiirane, Aziridine, Diazirine, Cyclopropanderivate sowie 3H-Pyrazole 7, Dioxolane und Norbornadienonketale 8 [19].



6



7



8

Photochemische und thermische Freisetzung von Carbenen bieten auch die Möglichkeit, Carbene in der Gasphase zu studieren, wie z.B. die Untersuchungen zur Struktur und zum Spinzustand von Methylen, das durch Blitzlichtphotolyse in der Gasphase gewonnen wurde [20], zeigen.

Die thermische Freisetzung von Carbenen in der Gasphase erfolgte bisher zumeist durch heterogene Blitzthermolyse von Alkalimetallsalzen der entsprechenden Tosylhydrazone [21]. Dabei ließ man die Lösung in ein vorgeheiztes Verdampfungsgefäß oder direkt in ein mit Glasringen gefülltes Thermolyserohr tropfen. Dadurch entstanden die Carbene an der Eintropfstelle aber in sehr hohen Konzentrationen, was in verstärktem Maße zu Dimerisierung der Carbene führte. Dieses Problem konnte in einigen Fällen durch Einsatz der entsprechenden Diazoverbindungen bzw. Tetrazole umgangen werden [22].

Will man jedoch das Verhalten von Carbenen, insbesondere ihre Stabilisierungsreaktionen und Umlagerungen studieren, so ist es von größtem Vorteil, sie in homogener Phase und in sehr geringen Konzentrationen zu erzeugen, da hierbei störende Nebenreaktionen vermieden werden können.

Den oben angeführten Bedingungen wird die Gasphasenthermolyse im geheizten Strömungsrohr bei vermindertem Druck gerecht. Prinzipiell lassen sich zwei Varianten anwenden.

a) Die Substanz wird durch Molekulardestillation im Hochvakuum in den Reaktor eingebracht [23]. In diesem Fall hat man es mit molekularen Strömungen zu tun. Bei einem Druck von $\leq 10^{-3}$ Torr ist nach Arbeiten von Knudsen [24] die Kontaktzeit τ nur abhängig von der Molekülgeschwindigkeit V und der Geometrie des Reaktors und beträgt etwa $1 \cdot 10^{-3}$ bis 1 sec. Die thermische Anregung erfolgt hier größtenteils durch Molekül-Wand-Stöße. Diese Form der Gasphasenthermolyse wird auch Vakuum-Blitz-Thermolyse genannt.

b) Die zu thermolysierende Verbindung wird durch einen Inertgasstrom bei Drücken von 10^{-1} bis 10 Torr in den Reaktor eingebracht. Die Kontaktzeit läßt sich nach dem Poiseuilleschen Strömungsgesetz berechnen [25]. Die thermische Anregung erfolgt hier hauptsächlich durch Molekül-Molekül-Stöße über das Trägergas.

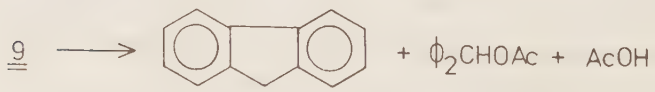
Zur Durchführung solcher Reaktionen geeignete Apparaturen leiten sich im wesentlichen von den zur konventionellen Gasphasenthermolyse (Esterpyrolyse) benutzten Apparaturen [26] ab. Sie bestehen grundsätzlich aus drei Teilen Probeneinlaß (Verdampfungsgefäß), Reaktor (Thermolyserohr)

und Kondensationsbereich (Kühlfalle). In der Literatur sind mehrere Varianten beschrieben [27]. Eine Übersicht gibt G. Seybold [28] in einem neueren Artikel.

R. Schüttler untersuchte in seiner Dissertation [29,30] Möglichkeiten zur Darstellung von Carbenen aus 7-substituierten Norbornadienen durch thermische Cycloeliminierung. Das Fehlen von Benzol im Pyrolysat von 7-Acetoxy-7-phenylnorbornadien 9 zeigte an, daß dabei die erwartete Cycloeliminierung unter Ausbildung des Acetoxy-phenylcarbens 10 ausblieb.

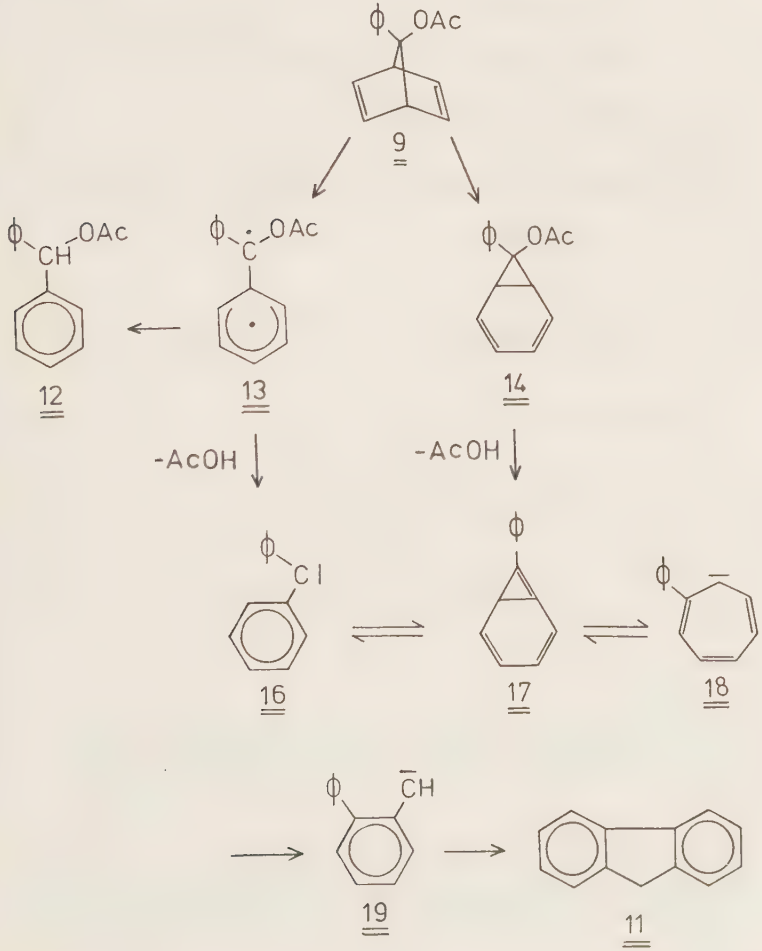
9 10

Statt dessen fand Schüttler im Kondensat Fluoren 11 und Essigsäure sowie als Nebenprodukt etwas Benzhydrylacetat 12, denn in diesem Fall hatte die Eliminierung von Essigsäure der Cycloeliminierung vollständig den Rang abgelaufen.



11 12

Das Auftreten von Fluoren und Essigsäure wurde durch eine Spaltung von 9 in Essigsäure und das äquilibrierende System Diphenylcarben 16/7-Phenylbicyclo [4.1.0] hepta--2,4,6-trien 17 [31], welches sich unter Bildung von 11 stabilisiert, gedeutet.

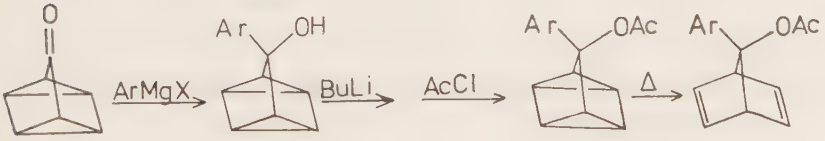


In diesem Fall hatte also die thermische Eliminierung von Essigsäure aus dem Ester 9 offenbar zu einem Carben geführt. Die Entstehung von 12 wurde mit einer Umlagerung von 9 über eine diradikalische Zwischenstufe 13 einleuchtend erklärt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Mechanismus der Fluorenbildung bei der Gasphasenthermolyse von 9 durch Markierungsexperimente zu klären sowie weitere Möglichkeiten der Carbenerzeugung durch Vakuum-Blitz-Thermolyse von Acetaten zu erschließen, bzw. deren Grenzen abzustecken.

2. Synthese und Thermolyse von 7-Acetoxy-7-phenyl-norbornadien 9

Quadricyclanon 20 [32] wurde nach Breazeale [33,34] in 21 überführt. Durch Anionisierung mit Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Acetylchlorid [29] gewann man nahezu quantitativ 22.



20 21 22 9

Ar = C_6H_5 sonst: a = C_6D_5 b = $^{12}C_6H_5$

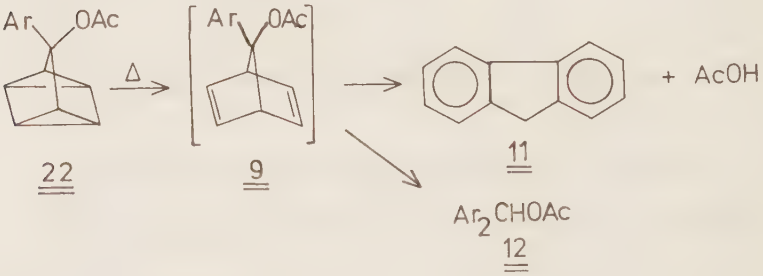
Nach Schüttler verlief die Übergangsmetall-katalysierte Umlagerung von 22 zu 9 mit Palladium(II)-chlorid uneinheitlich. Die thermische Isomerisierung [35,36] in kondensierter Phase setzte bei 175 °C ein. Bei 200 °C konkurrierte jedoch bereits der thermische Zerfall von 9.

2.1. Gasphasenthermolyse von 3-Acetoxy-3-phenyl-quadricyclan 22

Um diesen Komplikationen aus dem Wege zu gehen, wurde 22 direkt eingesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, daß 22,

bei 10^{-4} Torr durch ein auf 300 - 350 °C geheiztes Rohr sublimiert, sauber zu 9 isomerisiert. Es ist somit sichergestellt, daß für weitere Thermolysen 22 direkt eingesetzt werden darf. Für die Thermolysen wurde ein mit Glasringen gefülltes Duranglasrohr verwendet (siehe experimenteller Teil).

22 wurde bei 10^{-4} Torr während 6 h durch ein auf 450 °C geheiztes Rohr sublimiert. In der Vorlage wurden Fluoren 11, Essigsäure und Benzhydrylacetat 12 in dem von Schüttler [29] genannten Verhältnis gefunden.



2.2. Diskussion der Fluorenbildung anhand von Schema 1

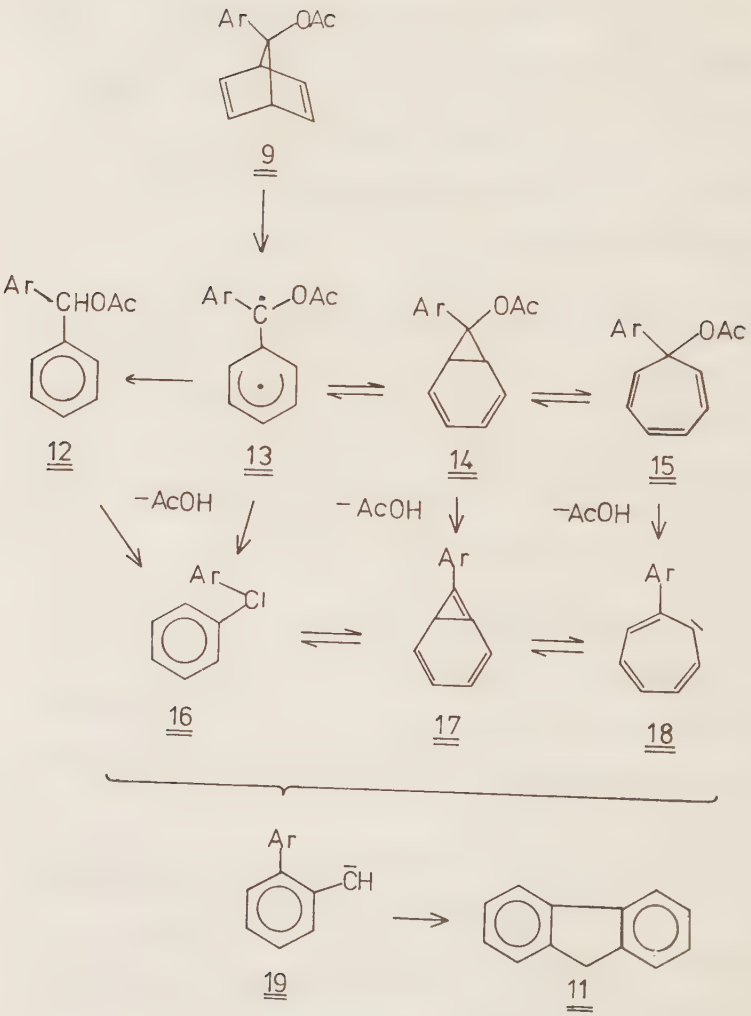
Fluoren 11 ist das stabile Endprodukt der vom Diphenylcarben 16 oder Phenylcycloheptatrienyliden 18 in der Gasphase ausgehenden Carben-Carben-Umlagerungen [21, 37-42]. Insofern weist die Bildung von Fluoren auf das Auftreten von 16 bzw. 18 bei der Thermolyse von 9 hin. Bei den

zitierten Untersuchungen wurden allerdings in wechselnden Mengen dimere Folgeprodukte von 16 und 18 erhalten, die hier nicht nachgewiesen werden konnten und allenfalls in Spuren gebildet wurden. Dies schließt aber ein Auftreten von 16 bzw. 18 bei der Thermolyse von 9 nicht aus, da hier die gesamte Reaktion in homogener Phase und in sehr viel höherer Verdünnung ablief, wodurch wie in Lit. [22,38] intermolekulare Reaktionen nahezu ausgeschlossen wurden.

Geht man davon aus, daß bei der Gasphasenthermolyse von 9 tatsächlich das Diphenyl-carben/Phenylcycloheptatrienyliden-System freigesetzt wird, dann stellt sich die Frage, in welcher Sequenz sich die Skelett-Umwandlung und die Abspaltung von Essigsäure vollzieht. Als Diskussionsgrundlage kann Schema 1 dienen.

Die einfachste Deutung wäre die, daß 9 bei den hohen Temperaturen zu Benzhydrylacetat 12 isomerisiert [42a], worauf die Isolierung von 12 hinweist, und daß dieses dann eine α-Eliminierung [43-49] von Essigsäure zu 16 erleidet. Die Bildung von Tetraphenyläthylen beim Erhitzen von 12 [50] deutet darauf hin. Ein Kontrollversuch zeigte jedoch, daß 12 unter den hier benutzten Reaktionsbedingungen und sogar bis 550 °C stabil ist. Liegt jedoch eine genügend große chemische Aktivierung [51] vor, so kann 12 durchaus auf dem Reaktionsweg von 9 nach 16 18 liegen (vgl. Kap. 3).

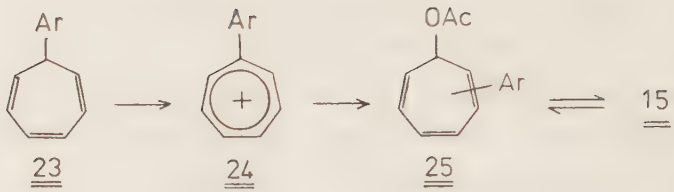
Schema 1


Ar
OAc
9
Ar
CHOAc
12
Ar
C
OAc
13
Ar
OAc
14
Ar
OAc
15
−AcOH
−AcOH
−AcOH
Ar
Cl
16
Ar
17
Ar
18
Ar
CH
19
11

7-Aryl- oder 7-Alkoxyl-norbornadiene isomerisieren oberhalb von 150 °C zu 7-substituierten Cycloheptatrienen [36,53]. Somit dürfte auch 9 sich leicht in 15 umwandeln. Eine β-Eliminierung von Essigsäure [24] aus 15 sollte zu einem Cycloallen führen, das dann durch Konformationsänderung [54,55,56] in das isomere Carben 18 übergeht. Aber auch die Zwischenstufen 13 und 14 der Umlagerung 9 → 15 könnten jeweils durch β-Eliminierung von Essigsäure zu 16 bzw. 17 und damit dem Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden-System führen. Einen weiteren Einblick in die Zusammenhänge sollte die Thermolyse von 15 ergeben.

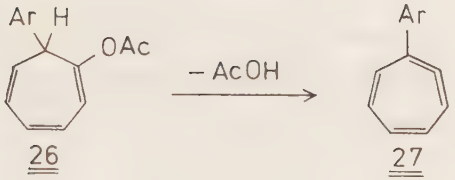
2.3. Synthese und Thermolyse von Acetoxy-phenyl-cycloheptatrien 25

Bei der Addition von Acetat an das Phenyltropyliumion 24 könnte das 7-Acetoxy-7-Phenylcycloheptatrien 15 [57], oder wahrscheinlicher ein Isomerengemisch [58] 25 resultieren. Da die direkte Oxidation von Phenylcycloheptatrien 23 [59,60] über 24 zu 15 mit Bleitetraacetat nicht gelang [61], wurde 23 mit Hilfe von Trityltetrafluoroborat [62] zu 24 dehydriert [63,64,65] und durch Einwirkung von Kaliumacetat in 25 überführt. Dessen Destillation verlief wegen der beträchtlichen Polymerisationsneigung verlustreich.

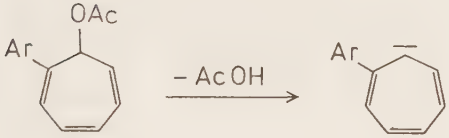


Ar = C_6H_5 , sonst $\alpha = C_6D_5$

Laut ^{1}H-NMR-Spektrum ist 25 ein Isomerengemisch, in dem die 7-Acetoxy-x-phenylcycloheptatriene mit mehr als 80 % überwiegen. Der geringe oder minimale Anteil an 15 macht aber Thermolyseversuche nicht sinnlos, da sich die Isomeren von 25 durch bisher an diesem System zwar nicht nachgewiesene, aber zu erwartende [58] [1,5]- oder [3,3] -sigmatrope Acetoxyl-Verschiebungen, sowie [1,5] -H-Verschiebungen mit 15 ins Gleichgewicht setzen dürften. Schließlich ist es auch denkbar, daß das Cycloallen 27 durch β-Eliminierung aus 1(6)-Acetoxy-7-Phenylcycloheptatrien 26 entsteht, oder durch α-Eliminierung aus 1(6)-Phenyl-7-Acetoxycycloheptatrien 28 das isomere Carben 18 direkt gebildet wird.

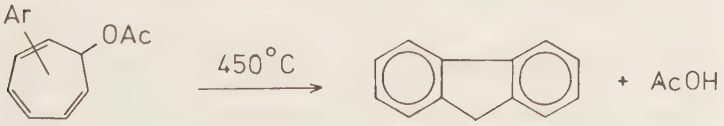


26 27



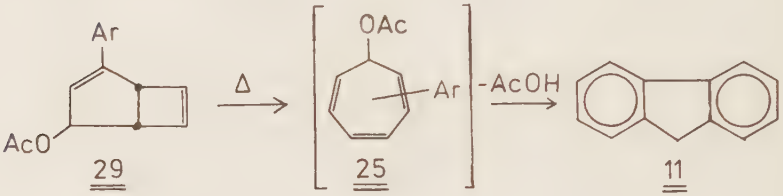
28 18

Bei der Gasphasenthermolyse von 25 polymerisierte ein erheblicher Anteil (ca. 40 %) des Ausgangsmaterials im Verdampfungsgefäß. Der verdampfbare Anteil wurde bei einer Reaktortemperatur von 450 °C in hoher Ausbeute zu Fluoren 11 und Essigsäure gespalten. Benzhydrylacetat 12 entstand nicht.



25 11

Schüttler hatte das gleiche Ergebnis bei der Thermolyse von 29 beobachtet. 29 sollte in der Gasphase in 25 übergehen, da Bicyclo[3.2.0]heptadiene glatt zu Cycloheptatrienen isomerisieren [66].



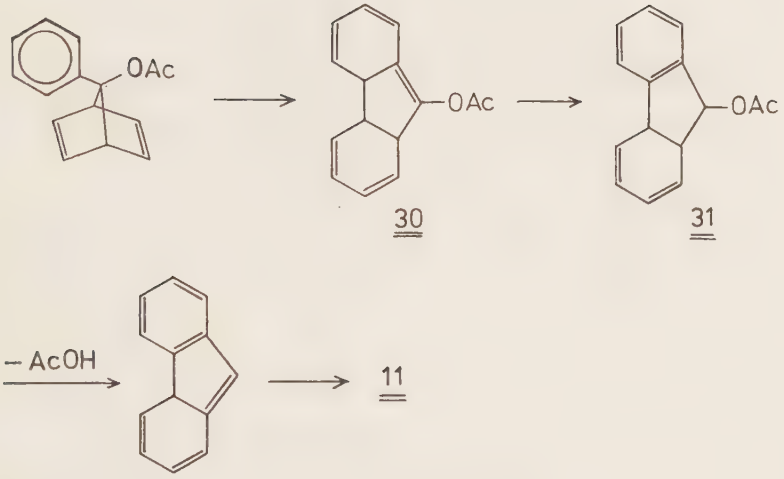
29 25 11

Diese Ergebnisse weisen erneut auf die Bildung des Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden-Systems hin. Benzhydrylacetat 12 muß demnach bei der Thermolyse von 9 durch direkte Isomerisierung entstanden sein und ist nicht das Produkt einer Addition von Essigsäure an Diphenylcarben.

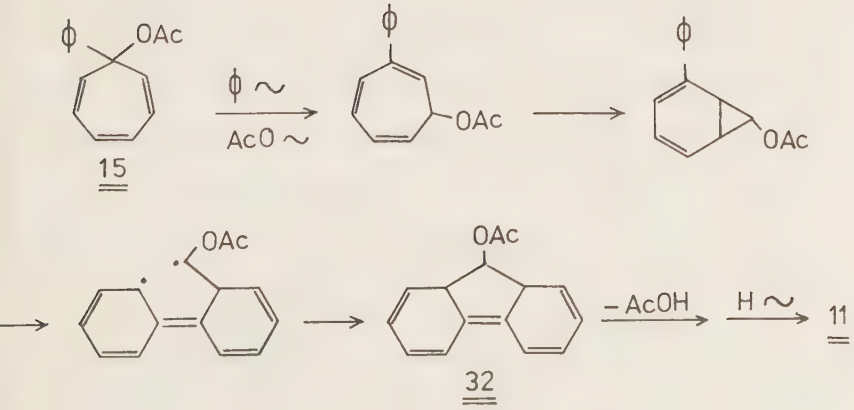
2.4. Zum Mechanismus der Fluorenbildung

Die eingangs aufgestellte These, daß das Fluoren bei den untersuchten Acetat-Thermolysen über Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden entstanden sei, ist zunächst unbewiesen. In der Tat läßt sich eine Reihe mechanistischer Alternativen formulieren, die die Bildung von Diphenylcarben umgehen, wie z.B. die folgenden Sequenzen:

Schema 2



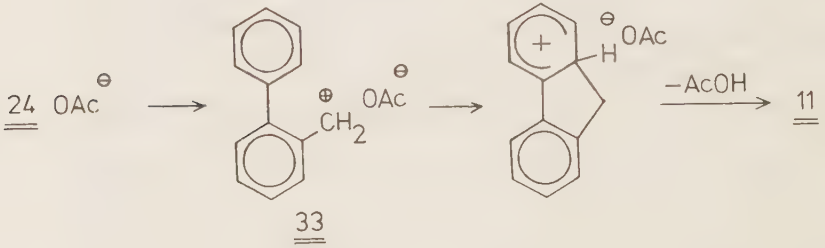
Schema 3



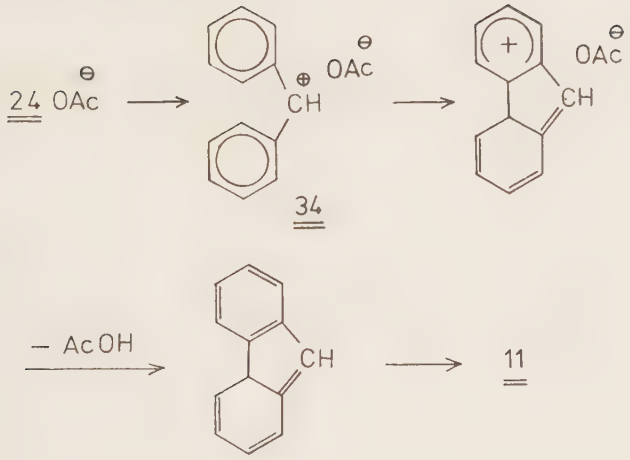
Angesichts der Tatsache, daß sowohl aus 9 als auch aus 15 durch Heterolyse der Kohlenstoff-Acetat-Bindung stabile Carbenium-Ionen (z.B. 24) entstehen können, wäre auch eine Reaktion über Ionenpaare zu diskutieren, in denen die kationische Komponente Umlagerungen erleidet [45,67,68]. Ionische Prozesse wurden bei der Acetat-Pyrolyse wiederholt formuliert [68,69,70] und treten bevorzugt bei Reaktionen im geheizten Strömungsrohr auf [71].

Aus dieser Sicht könnte das Ionenpaar Phenyltropylium 24/AcO^- aus 15 und 25, bzw. über 13, 14 und 15 aus 9, oder aber auch aus 29 entstehen, das zum Phenylbicyclo [3.2.0]heptadienyl-kation ionisiert, welches sich dann über das 7-Phenylbicyclo[2.2.1]heptadienyl-ion [72] zu 24 umlagert. Eine Deprotonierung durch das Acetat -Gegenion auf dieser Stufe würde über 18 in das Schema 1 einmünden. Eine Umlagerung zum Benzhydrylkation und dessen Deprotonierung würde über 16 in Schema 1 einmünden. Alternativ wären ausgehend von 24 auch die nachfolgenden Bildungsweisen des Fluorens denkbar:

Schema 4

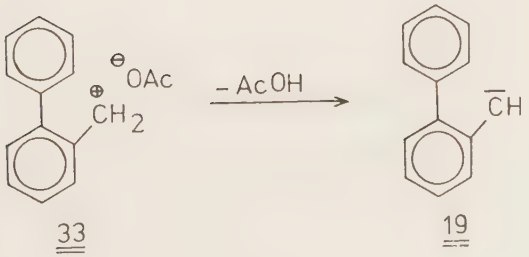


Schema 5



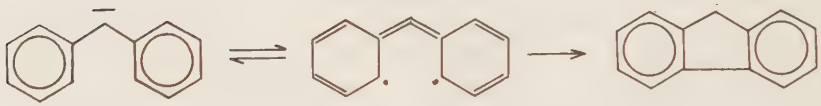
Eine Deprotonierung von 33 durch das Acetat-Gegenion würde über das Carben 19 in das Schema 1 einmünden.

Schema 6



Für die Bildung von Fluoren aus 16 wurde im Gegensatz zu der Reaktionsfolge im Schema 1 noch folgende Möglichkeit diskutiert [40], die aber schon durch Methylgruppenmarkierung widerlegt wurde [38] und hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt werden soll.

Schema 7

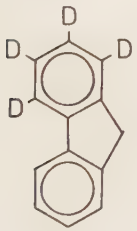


16

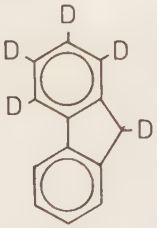
Die nachstehende Zusammenstellung zeigt, daß sich diese mechanistischen Alternativen mit Hilfe der markierten Ausgangsverbindungen 22a, b sowie 25a unterscheiden lassen. Deren Darstellung gelang ausgehend von C_6D_5 Br bzw. $^{12}C_6H_6$ entsprechend den Reaktionsfolgen der unmarkierten Serie.

2.5. Zu erwartende Markierungsverteilung bei der Fluoren-Bildung

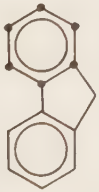
Mechanismus	D-Markierung	^{12}C-Markierung
Schema 1	11b	11c + 11d (1:1)
Schema 2	11b	11c
Schema 3	11a + 11b	11c
Schema 4	11a	11c
Schema 5	11a + 11b	11c
Schema 6	11b	11c
Schema 7	11b	11c



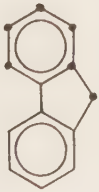
11a



11b



11c



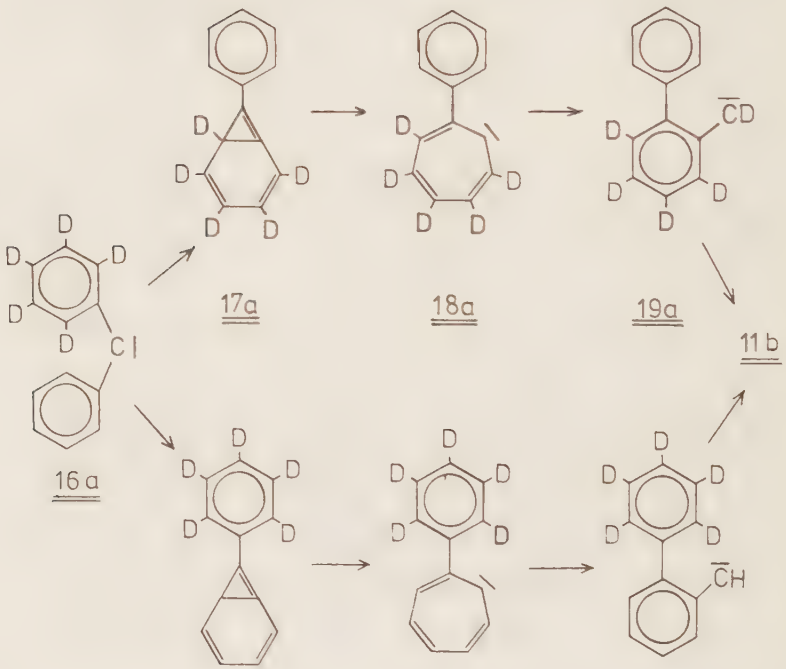
11d

• = ^{12}C

Die Markierungsverteilung nach Schema 1 wird durch einen Ringerweiterungs-Ringverengungs-Mechanismus [74] erklärt, der über das Phenyl-bicyclo [4.1.0] heptatrien-(2,4,6) 17 und das Phenyl-cycloheptatrienyliden 18 zum Carben 19 verläuft.

Für den Fall der Deuterium-Markierung sieht das so aus:

Schema 8



Weg a): Greift der Carbenkohlenstoff von 16a den markierten Phenylring an, so entsteht über 17a und 18a ein Carben, 19a, dessen Carbenkohlenstoff ein D-Atom trägt. Insertion in die C-H-Bindung des unmarkierten Phenylringes ergibt die Markierung 11b.

Weg b): Wird der unmarkierte Phenylring angegriffen, ergibt sich analog zu Weg a) ein Carben 19 mit einem

H-Atom am Carben-Kohlenstoffatom. Durch Insertion in die C-D-Bindung ergibt sich wieder die Markierung 11b.

In Schema 2 erfolgt ein D-Shift im Schritt 30 → 31, daraus folgt Markierung 11b.

In Schema 3 erfolgt je nach Eliminierungsrichtung der Essigsäure aus 32 ein H- oder D-Shift. Daraus ergibt sich die Markierungsverteilung 11a + 11b.

In Schema 4 entsteht das Kation 33 aus dem unmarkierten Tropyliumteil. Daher Markierung 11a.

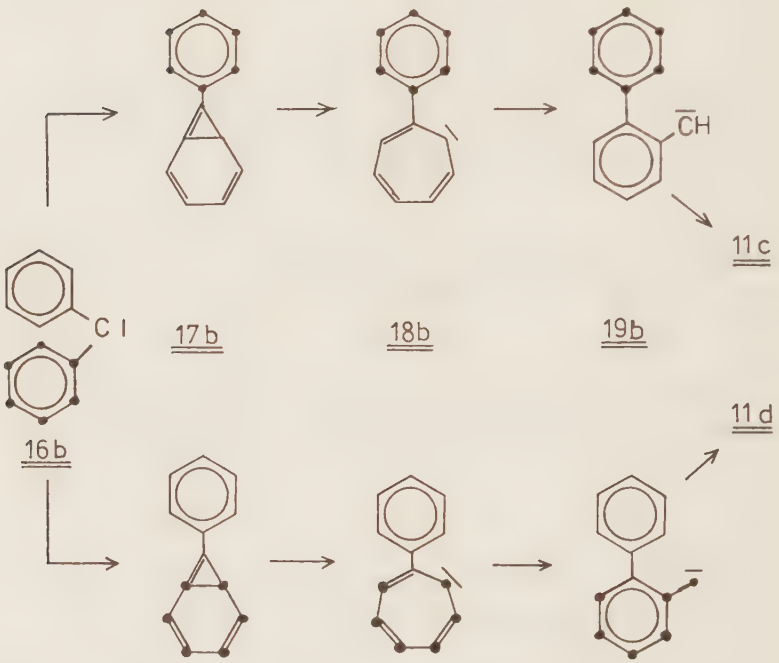
In Schema 5 sind zwei Reaktionsrichtungen des kationischen Zentrums in 34 möglich: Markierungsverteilung 11a + 11b.

Schema 6: Durch Deprotonierung von 33 entsteht 19, das ein H-Atom am Carbenzentrum trägt. Insertion in die C-D-Bindung ergibt die Markierungsverteilung 11b.

In Schema 7 schließlich wird aus dem markierten wie aus dem unmarkierten Teil je ein Wasserstoffatom übertragen, daher Markierungsverteilung 11b.

Zur Erklärung der ^{12}C-Markierungsverteilung nach Schema 1 kann die folgende Sequenz dienen [48,72].

Schema 9



Bei Umlagerungen nach allen übrigen Schemata findet keine Wanderung von C-Atomen des markierten Phenylringes statt. Es entsteht die Markierungsverteilung 11c.

2.6. Thermolyse der markierten Verbindungen 22a,b und 25a

Bei der Thermolyse von 22a entstand laut Massenspektrum (14 eV) nur pentadeuteriertes Fluoren 11b. Dieses enthielt ein D-Atom an C-9, wie das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte. C-9-H war in ein Triplett (1:1:1) $J_{H,D}$ = 3,0 Hz aufgespalten. Das entstandene Benzhydrylacetat 12 war ebenfalls pentadeuteriert.

Bei der Thermolyse von 25a entstand ebenfalls nur pentadeuteriertes Fluoren 11b. In allen Fällen entsprach der Deuterierungsgrad der erhaltenen Produkte dem des zur Synthese eingesetzten Pentadeuterobrombenzols.

Bei der ^{12}C markierten Verbindung 22b sollte etwa erhaltenes 11c relative Signalintensitäten im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigen, die sich deutlich von denen des natürlichen Fluorens unterscheiden; nicht so eine 1:1 Mischung aus 11c und 11d, in deren Spektrum auch die Intensität des C-9 -Signals wie die der anderen Signale abnimmt. Geht man von Material aus, dessen ^{13}C-Gehalt von 1.12 % auf 0.1 % verringert ist, so wäre in der 11c-, 11d-Mischung eine Intensitätsabnahme des C-9-Signals auf 55 % zu erwarten.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum des nach der Thermolyse von 22b erhaltenen Fluorens glich weitgehend dem des unmarkierten Fluorens. Durch Vergleich mit einem inneren Standard

(CH_2-Gruppe von Malonsäuredimethylester) ließ sich aber erkennen, daß die Intensität des C-9-Signals im markierten Fluoren auf 52 ± 5 % relativ zu der im unmarkierten Fluoren abgesunken war. Dieser Befund ist mit der Bildung einer 1:1 Mischung aus 11c und 11d im Einklang. Von all den hier diskutierten Mechanismen ist dies nur nach einer Reaktion über das Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden-System möglich, die damit als gesichert gelten kann.

Der ^{12}C-Markierungsversuch belegt auch weitere Details der Diphenylcarben-Fluoren-Umlagerung: So verlangt das Schema 9 [39,73], daß der Carben-Kohlenstoff von 16 an C-4a im Fluoren erscheint, wie dies in 11d angegeben ist. Demzufolge müßten in einer 1:1 Mischung aus 11c und 11d das Signal von C-4a, 4b mit dreiviertel, das von C-8a, 9a mit halber natürlicher Intensität erscheinen. Korrigiert für den ^{13}C-Restgehalt der markierten Verbindung sollte sich im Vergleich zum natürlichen Fluoren das C-4a, 4b / C-8a, 9a Signalverhältnis um den Faktor 0.77 zu 0.55 = 1.4 verändern. In Übereinstimmung damit wurde ein Anwachsen des Signalverhältnisses um den Faktor 1.33 ± 0.10 gefunden. Dies kann als weitere Bestätigung des wohl nicht mehr angezweifelten Verlaufs der Arylcarbenumlagerung [74] angesehen werden.

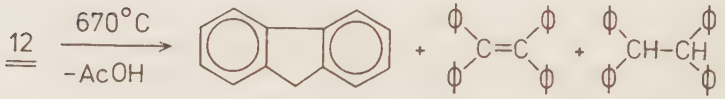
Wenn auch die vorliegenden Ergebnisse die Skelettumlagerungen nach Schema 1 eindeutig belegen, so bleibt doch die Frage offen, auf welcher Stufe sich die Abspaltung von Essigsäure vollzieht. Eine Markierung der Brückenkopfpositionen in 9 durch Deuterium erscheint auf den ersten Blick verheißungsvoll.

Allerdings ist eine endgültige Klärung damit auch nicht zu erreichen. Wird nur Monodeuteroessigsäure abgespalten, so kommen dafür die Reaktionswege über 12 und 13 in Frage. Wird jedoch ein Gemisch von markierter und unmarkierter Essigsäure abgespalten, so bleiben alle diskutierten Reaktionswege offen. Zudem wirft die Markierung der Brückenkopfatome in 9 erhebliche synthetische Probleme auf, die bisher nicht gelöst wurden [75].

Eine ^{12}C-Markierung des Phenylringes in 24 könnte Aufschluß darüber geben, inwieweit 18 in 16 übergeht, bevor es über 19 zu 11 abreagiert. Da die zu erwartenden Effekte aber nur gering sein dürften, - der Markierungsgrad an C-9 im Fluoren liegt bei 45 % wenn die Reaktion vollständig über 16 verläuft - würde die Messung durch ^{13}C-NMR aber ungenau. Da zudem in der Sequenz $^{12}C_6H_6 \rightarrow$ 25 die Gesamtausbeute an markiertem 25 aus dem eingesetzten ^{12}C-Benzol nur gering ist (s.o. und experimenteller Teil), mußte auf dieses Experiment verzichtet werden.

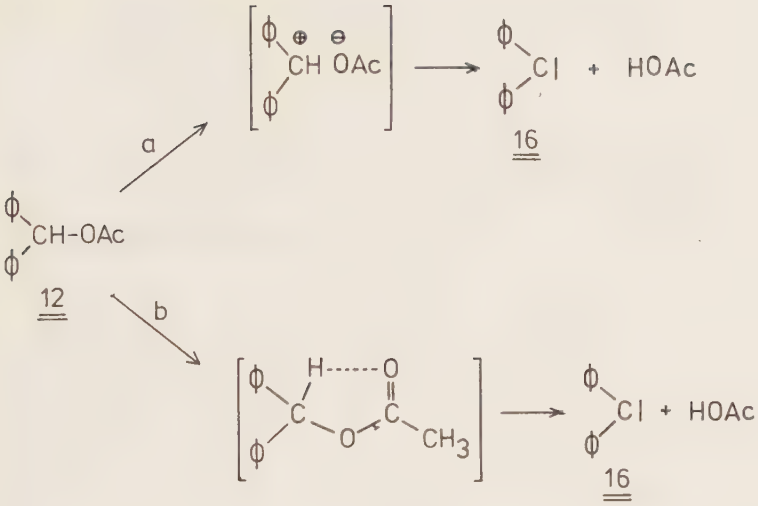
3. Thermolyse von Benzhydrylacetat 12 unter den Bedingungen der Vakuum-Blitz-Thermolyse

12 wurde bei 10^{-3} Torr durch ein auf 650 - 670 °C geheiztes Quarzrohr destilliert. In diesem Fall trat eine Abspaltung von Essigsäure ein.

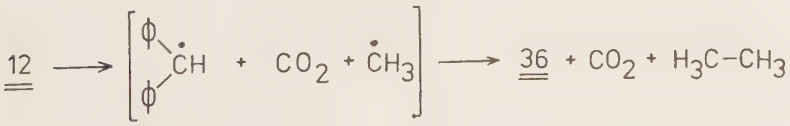


11 35 36

Neben unumgesetztem 12 konnten im Kondensat Fluoren als Hauptprodukt und Tetraphenyläthan 36 als Nebenprodukt sowie in Spuren Tetraphenyläthylen 35 nachgewiesen werden. Die Bildung von 11 weist auf eine α-Eliminierung von Essigsäure zu Diphenylcarben 16 hin, eine Annahme, die durch das Auftreten einer geringen Menge 35, des Dimeren von 16, untermauert wird. Ob die Bildung von 16 über eine Heterolyse der C-OAc -Bindung mit anschließender Deprotonierung [68] (Weg a) oder über einen fünfgliedrigen Übergangszustand [47] (Weg b) verläuft, muß hier offenbleiben.



Das Auftreten von 36 zeigt, daß auch eine Homolyse der C-OAc-Bindung möglich ist. Das entstehende Acyloxyradikal zerfällt dabei in CO_2 und das Methylradikal; während das Benzhydrylradikal genügend stabil ist und im Kondensationsbereich dimerisiert.



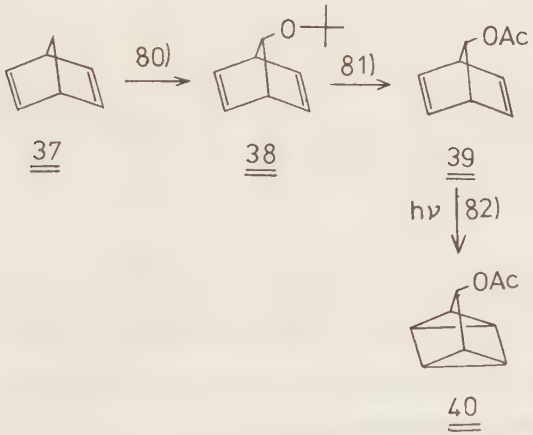
4. Synthese und Thermolyse von C_7H_7-Acetaten

Nachdem wir zeigen konnten, daß durch Thermolyse der Acetate 22, 25 und 12 das Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden-System freigesetzt wird, sollte nun untersucht werden, ob sich auch aus anderen Acetaten Carbene durch Gasphasenthermolyse freisetzen lassen. Naturgemäß kommen für die Untersuchung nur Verbindungen in Frage, die entweder keine oder nur schwer abspaltbare β-Wasserstoffatome enthalten. Von daher gesehen boten sich einige C_7H_7-Acetate an, zumal zu Beginn der Arbeit einige der entsprechenden C_7H_6-Carbene bekannt waren, nämlich Phenylcarben 58 [76], Tetracyclo-[3.2.0.0.^{2,7}.$^{0^{4,6}}$]hept-3-yliden (Quadricyclanyliden) 40 [77] und Cycloheptatrienyliden (50) [78].

Es sollte daher geprüft werden, inwieweit sich durch Thermolyse von Benzylacetat, 7-Acetoxynorbornadien (39), 3-Acetoxyquadricyclan (40) und 7-Acetoxycycloheptatrien (43) die entsprechenden Carbene der C_7H_6-Reihe freisetzen lassen.

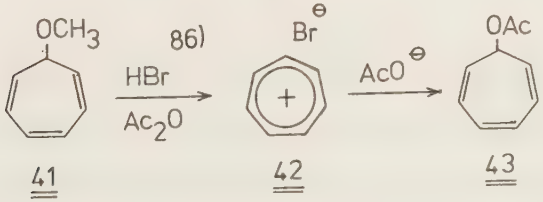
4.1. Synthese von 7-Acetoxynorbornadien (39) und 3-Acetoxyquadricyclan (40)

39 und 40 wurden ausgehend von Norbornadien [79], wie in der angegebenen Literatur beschrieben, nach folgender Sequenz dargestellt.



4.2. Synthese von 7-Acetoxycycloheptatrien (43) [83]

Aufgrund der geringen benötigten Menge an 43 wurde dieses aus vorhandenem 7-Methoxycycloheptatrien [84,85] in folgender Sequenz dargestellt.



Die Darstellung des Tropyliumbromids 42 in der oben beschriebenen Art liefert ein sehr sauberes Produkt in guter Ausbeute; bezogen auf Cycloheptatrien 55 %. In diesem speziellen Fall kann das anfallende 42 sogar ohne Trocknung direkt mit überschüssigem Kaliumacetat in Aceton zu 43 umgesetzt werden.

4.3. Thermolyse von 3-Acetoxyquadricyclan 40 und 7-Acetoxynorbornadien 39

Shevlin und Wolf [77] hatten bei der Thermolyse des Natriumsalzes von Quadricyclanon Tosylhydrazon die Bildung von Benzol, Toluol und Kohlenstoff festgestellt. Sie führten das auf eine Cycloeliminierung von Benzol aus dem intermediär entstandenen Carben 45 zurück.

45

Die Bildung von Toluol wurde mit einer Reaktion von atomarem Kohlenstoff [87,88] mit Benzol erklärt. Da diese Thermolyse in der festen Phase durchgeführt wurde und nur die leichtflüchtigen Bestandteile abdestilliert wurden, verblieben weitere eventuell ent-

standene Verbindungen im schwarzen Rückstand und konnten nicht identifiziert werden.

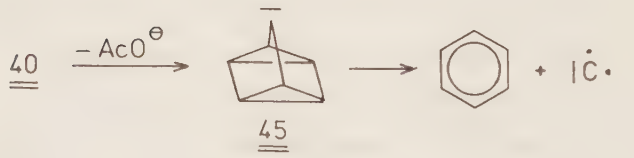
Wir setzten daher zunächst 40 für die Thermolyse ein, in der Hoffnung, durch α-Eliminierung von Essigsäure das Carben 45 zu erhalten und seine Umlagerungen in der Gasphase studieren zu können. 40 wurde bei 10^{-3} Torr und verschiedenen Temperaturen in der Apparatur a) thermolysiert. Bei einer Temperatur von 300 °C wurde 40 nahezu quantitativ in 39 umgelagert. Das entspricht der Umlagerung von 22 in 9 in Kapitel 2.

Bei einer Temperatur von 350 °C wurden im Kondensat neben 39 geringe Mengen Benzol und Essigsäure nachgewiesen. Im Reaktor hatte sich auf den Glasringen Kohlenstoff abgeschieden. Um die Ausbeute an Essigsäure zu erhöhen, wurde die Reaktortemperatur auf 450 °C gesteigert. Dadurch erhöhte sich die Ausbeute von Essigsäure auf ca. 90 %. Die erhaltene Menge an Benzol betrug etwa 5 % und wiederum hatte sich etwas Kohlenstoff auf den Glasringen abgeschieden. Das Hauptprodukt, eine dunkle, rotbraune Substanz, konnte zunächst nicht ohne Zersetzung aus dem Reaktionsgemisch gewonnen und identifiziert werden. Die geringe Ausbeute an Benzol ließ aber vermuten, daß die α-Eliminierung von Essigsäure aus 40 zu 45 bestenfalls als Nebenreaktion abläuft. Da außerdem angenommen werden kann, daß auch bei 450 °C die Umlagerung 40 in 39

schneller verläuft als die Abspaltung von Essigsäure, wurde als nächstes die Thermolyse von 7-Acetoxynorbornadien (39) bei 450 °C und 10^{-3} Torr durchgeführt. Es entstand wiederum in hoher Ausbeute Essigsäure, daneben geringe Mengen Benzol, Kohlenstoff und eine dunkle, rotbraune Substanz.

Das Auftreten von Benzol und Kohlenstoff bei der Thermolyse von 39 und 40 könnte auf zwei Arten gedeutet werden. Eine α-Eliminierung [43-49] von Essigsäure aus 39 bzw. 40 führt zu den Carbenen 44 und 45.

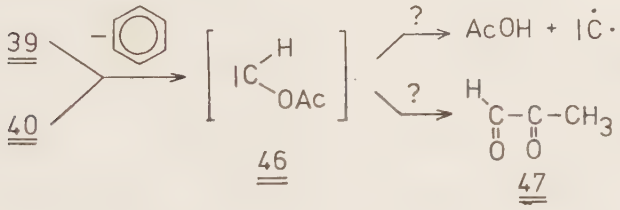
44

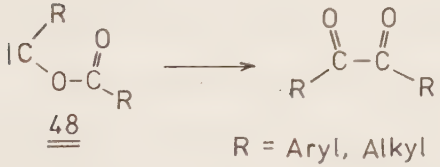


45

Die Bildung von Benzol und Kohlenstoff aus 45 war bekannt (s.o.). Kürzlich fanden Jones et al. [89], daß auch aus dem Carben 44 in einer Nebenreaktion geringe Mengen an Benzol und Kohlenstoff gebildet werden. Die Bildung von Benzol aus 39 und 40 kann auch mit einer Cycloeliminierung erklärt werden, jedoch ist nicht bekannt, ob das dabei entstehende Carben 46 zu Essigsäure und Kohlenstoff zer-

fällt oder zu einem 1,2 Diketon 47 umlagert, wie es die analogen Aryl- und Alkyl-substituierten Carbene 48 tun [49,90].



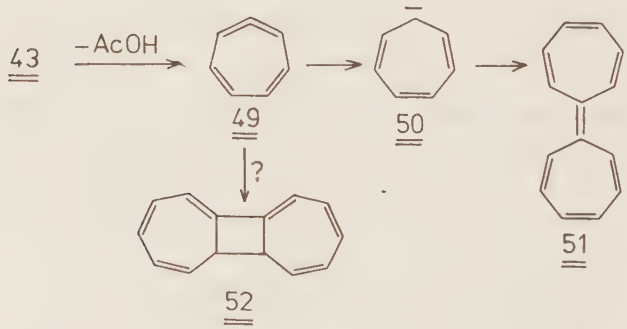


Die Bildung des α-Ketoaldehyd 47 konnte bei der Thermolyse von 39 und 40 aber nicht nachgewiesen werden [91].

4.4. Thermolyse von 7-Acetoxycycloheptatrien (43) und Benzylacetat

Die Natur und Entstehung des rotbraunen Thermolyseproduktes in 4.3. war bisher noch ungeklärt. Da bei der Gasphasenthermolyse von Acetaten aber ionische Übergangszustände häufig formuliert werden [67-71] und thermische wie ionische Umlagerungen von 7-substituierten Norbornadienen und 3-substituierten Quadricyclanen zu

Cycloheptatrienen bekannt sind [35,36,92-96], sollte auch die Thermolyse von 7-Acetoxycycloheptatrien (43) untersucht werden. 43 wurde in Apparatur b) bei 450 °C und 10^{-3} Torr pyrolysiert, wobei nahezu quantitativ Essigsäure abgespalten wurde. Bei diesem Versuch wurden zwei Kühlfallen benutzt. Die erste wurde auf 0°C gehalten und die zweite auf - 196 °C. In Kühlfalle 1 kondensierte der größte Teil einer rotbraunen Verbindung, die im Massenspektrum einen Molpeak bei 180 zeigte. Das deutete auf die Bildung eines Dimeren hin, das entweder aus dem Cycloallen 49 oder aus dem isomeren Carben 50 entstanden sein könnte.



Das Produkt konnte durch Vergleich mit Heptafulvalen 51, das durch Thermolyse des Natriumsalzes von Tropon Tosylhydrazon [97] gewonnen wurde, identifiziert werden. Demnach war Heptafulvalen (51) in 67 % Ausbeute entstanden.

Das Dimere 52 [98] des Cycloallens 49 war bisher nicht

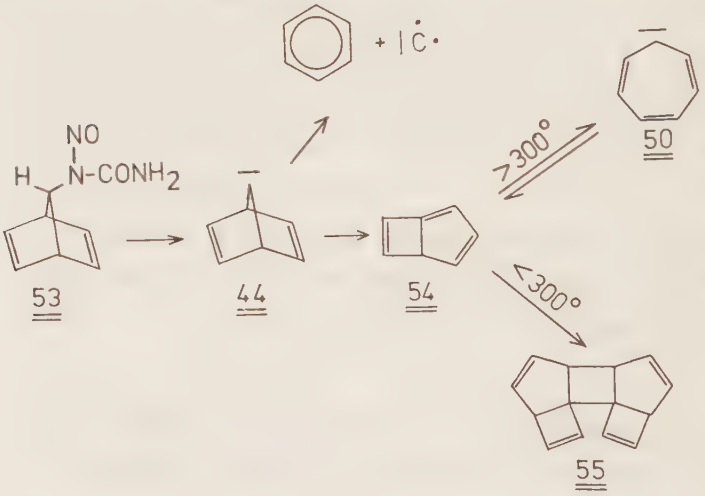
beobachtet worden. Wenn aber 50 über 49 entsteht, so sollte es vielleicht möglich sein, durch Druckerhöhung eine Dimerisierung von 49 zu erreichen, bevor es zu 50 isomerisiert. In weiteren Versuchen wurde 43 bei Drücken zwischen ca. $5 \cdot 10^{-2}$ und 10^{-2} Torr thermolysiert. Als Produkte wurden Heptafulvalen (51) und Anthracen gefunden. Die Entstehung von Anthracen bei der Thermolyse von Heptafulvalen ist bekannt [38]. Das bedeutet aber, daß in diesem Fall die Dimerisierung von 50 zu Heptafulvalen (51) schon im Thermolyserohr stattgefunden haben könnte. Das Fehlen des Dimerisationsproduktes 52 könnte aber auch auf einem großen Unterschied in der Dimerisierungsgeschwindigkeit von 49 und 50 beruhen oder darauf, daß 52 möglicherweise unter den Thermolysebedingungen zu 51 isomerisiert.

Die Thermolyseversuche von Benzylacetat ergaben bisher lediglich, daß dieses bis zu einer Temperatur von 750 °C stabil ist.

4.4.1. Thermolyse von 39 und 40 wie unter 4.4.

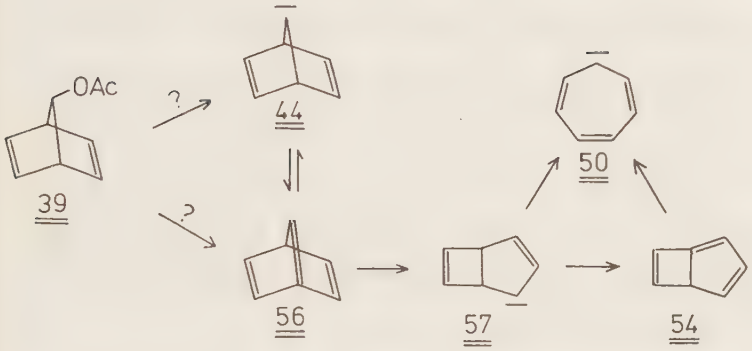
39 und 40 wurden der Thermolyse bei 10^{-3} Torr und 450 °C in Apparatur b) unterworfen. Durch Verwendung von zwei Kühlfallen (0 °C und - 196 °C) gelang es in

beiden Fällen Heptafulvalen 51 als Hauptprodukt (58 und 53 %) in der ersten Kühlfalle aufzufangen. Es erhebt sich nun die Frage, auf welche Weise 51 bei der Thermolyse von 39 und 40 entsteht, denn Jones et al.[89] erhielten bei der Thermolyse des N-Nitrosoharnstoffs 52 bei Temperaturen über 300°C ebenfalls Heptafulvalen. Sie deuteten die Ergebnisse durch folgende Sequenz:



Cycloheptatrienyliden 50 entsteht demnach über das Bicyclo [3.2.0] heptatrien 54 aus Norbornanyliden 44. Das Auftreten von Benzol und Kohlenstoff bei der Thermolyse von 39 weist darauf hin, daß zumindest in einer Nebenreaktion durch α-Eliminierung von Essigsäure das Norbornanyliden 44 gebildet wurde und dieses dann zu Cycloheptatrienyliden 50 isomerisierte. Ebenso gut ist aber eine β-Eliminierung von Essigsäure aus 39 zu einer "anti-Bredt"-Zwischenstufe 56 denkbar, die dann

gemäß Schema 10 umlagert.



Die einfachste Deutung wäre allerdings die, daß 39 und 40 in der Gasphase direkt zu 43 isomerisieren (vgl. 4.4.) und dieses durch β-Eliminierung von Essigsäure über das Cycloallen 49 in 50 übergeht.

4.5. Synthese und Thermolyse von 7-Acetoxy-7-deuteronorbornadien 39a und 3-Acetoxy-3-deuteroquadricyclan 40a

Mit Hilfe der markierten Verbindungen 39a und 40a sollte sich nachweisen lassen, ob bei der Thermolyse dieser Acetate eine α-Eliminierung stattfindet. Der Nachweis kann massenspektroskopisch geführt werden, wenn man die entstehende Essigsäure mit überschüssigem Phenyliso-

cyanat zu N,N-Diphenylharnstoff [99] umsetzt. Mit dieser Methode läßt sich noch ein Anteil von wenigen Prozent D in der Essigsäure nachweisen, wie ein Vorversuch mit 4% deuterierter Essigsäure (CH_3COOD) zeigte.

Quadricyclanon 20 wurde mit Lithiumaluminiumdeuterid in THF zu Deuteroquadricyclanol [100] reduziert. Nach Anionisierung mit n-Butyllithium wurde durch Zugabe von Acetylchlorid nahezu quantitativ 40a erhalten. Ein Teil von 40a wurde mit Norbornadienrhodiumchlorid [101] zu 39a isomerisiert.

39a und 40a wurden in der Apparatur wie unter 4.4.1. bei 10^{-3} Torr und 450 °C thermolysiert. Das Kondensat der Tiefkühlfalle wurde jeweils in wfr. Hexan aufgenommen, mit Phenylisocyanat versetzt und erwärmt. Der entstandene N,N-Diphenylharnstoff enthielt in keinem Fall nachweisbare Mengen an Deuterium. Das entstandene Heptafulvalen (51) zeigte in beiden Fällen im Massenspektrum einen Molpeak von 182 (2 D).

Es war zumindest mit der Entstehung einer geringen Menge deuterierter Essigsäure, entsprechend der entstandenen Menge an Kohlenstoff bei der Thermolyse von 40 gerechnet worden. Offenbar hat aber in diesem Fall der (H-D)-Isotopeneffekt einen möglicherweise geringen Anteil an α-Eliminierung zugunsten einer Umlagerung oder β-Eliminierung unterdrückt.

4.6. Diskussion der Thermolyseergebnisse in 4.3., 4.4. und 4.5.

Die Isolierung von Heptafulvalen (51) bei der Thermolyse von 39, 40 und 43 hat gezeigt, daß aus allen drei Verbindungen das Cycloheptatrienyliden (50) freigesetzt wird. Der Nachweis geringer Mengen Kohlenstoff und Benzol bei der Thermolyse von 39 und 40 weist auf die intermediäre Bildung von 44 und 45 hin, jedoch zeigt die Thermolyse der deuterierten Verbindungen 39a und 40a, daß in diesen Fällen eine α-Eliminierung nicht stattfand. Es konnte aber nicht geklärt werden, ob nach einer β-Eliminierung von Essigsäure aus 39 bzw. 40 und anschließender Umlagerung zu 50 Heptafulvalen (51) gebildet wird, oder ob 39 und 40 zunächst zu 43 umlagern und dann durch eine β-Eliminierung von Essigsäure über das Cycloallen 49 und das Cycloheptatrienyliden (50) Heptafulvalen (51) entsteht.

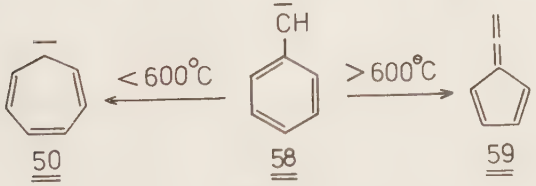
In der Literatur gibt es zahlreiche Hinweise auf eine Umlagerung von Phenylcarben (58) zu Cycloheptatrienyliden (50) [38,102,103], während über die Umlagerung von 50 zu 58 nur in einem Fall berichtet wurde [38]. Bei unseren Versuchen wurden jedoch Produkte, die auf ein Auftreten von 58 hinweisen - z.B. Stilben, das Dimere von 58 -, nicht gefunden. Das könnte darauf zurückzuführen sein, daß 50 sehr viel schneller als 58 dimerisiert [38] oder, daß 58 im Gleichgewicht mit 50

nur in geringem Anteil enthalten ist. Berechnungen der relativen Energieinhalte von 50 und 58 [51,104] kommen zu einander widersprechenden Ergebnissen, so daß eine eindeutige Aussage zu dieser Problematik nicht möglich ist. Eine Klärung wäre möglich, wenn man 58 in sehr geringen Konzentrationen in der Gasphase erzeugen könnte, so daß eine Gleichgewichtseinstellung ohne Dimerisierung möglich ist. In einer Tiefkühlküvette könnten dann eventuell 50 und 58 nebeneinander spektroskopisch bestimmt werden.

Der Nachweis eines intermediär auftretenden Phenylcarbens konnte bei unseren bisherigen Versuchen nur in Kap. 2 und 3 geführt werden, da hier das entstehende Aryl-phenylcarben 19 intramolekular unter Fluorenbildung abgefangen wird.

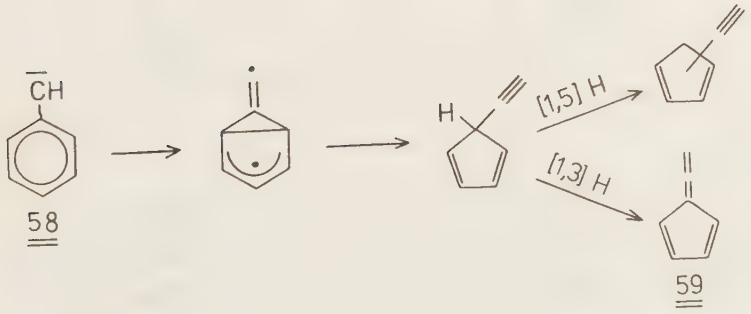
4.7. Zum Mechanismus der Fulvenallenbildung aus Phenylcarben 58

Es ist bekannt, daß aus Phenylcarben 58 bei der Thermolyse im Temperaturbereich unter 600 °C über Cycloheptatrienyliden 50 Heptafulvalen 52 entsteht, während bei Temperaturen über 600 °C Fulvenallen 59 gebildet wird.

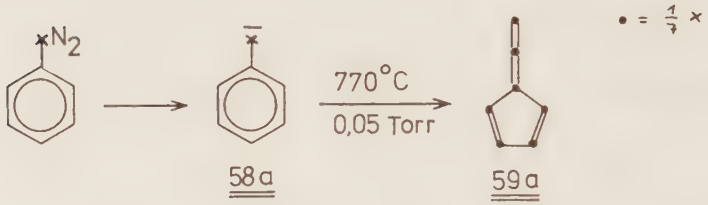


Für die Bildung von Fulvenallen wurde folgender Mechanismus postuliert [38,103].

Schema 11

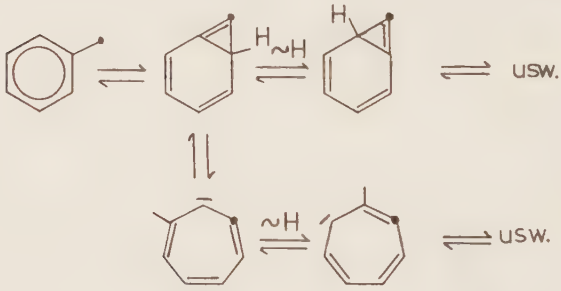


Crow und Paddon-Row [42,106] fanden jedoch, daß in 7-Stellung ^{13}C-markiertes Phenyldiazomethan zu einem Fulvenallen führt, dessen Markierung über alle Positionen gleichmäßig verteilt ist.

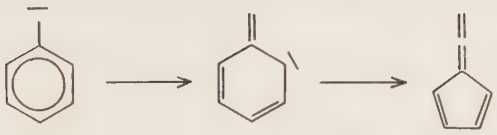


58a 59a

Dies kann aber nur gedeutet werden, wenn neben Carben-Carbenumlagerungen auf der Stufe des Bicyclo[4.1.0]-hepta-2,4,6triens bzw. des Cycloheptatrienylidens rasche Wasserstoffverschiebungen stattfinden.

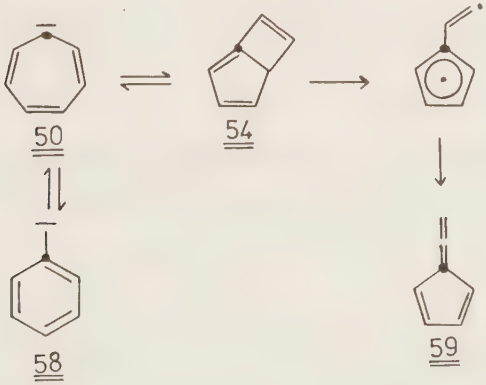


Da die Thermolyse des Natriumsalzes von Tropon Tosylhydrazon jedoch bestenfalls Spuren von Fulvenallen ergibt [38,39], wurde auch ein Mechanismus über Methylencyclohexenyliden formuliert [107].



58 59

In einem weiteren Markierungsversuch [108] wurde 1-[^{13}C]-Phenyldiazomethan eingesetzt. Bei hohen Temperaturen > 770 °C wurde vollständige Verteilung der Markierung gefunden, während bei 590 °C das markierte C-Atom überwiegend in 5-Position des entstandenen Fulvenallens zu finden war. Es wurde daher postuliert, daß Fulvenallen über das Bicyclo[3.2.0]hepta-1,3,6-trien 54 entsteht, das aus 50 durch erlaubten elektrocyclischen Ringschluß gebildet wird [109,110].



50 54 58 59

Wie schon eingangs festgestellt, entstehen bei der Thermolyse der Natriumsalze von Tosylhydrazonen an

der Eintropfstelle hohe Carbenkonzentrationen, die zur Dimerisierung der Carbene Anlaß geben. Daher ist es nicht verwunderlich, wenn bei den Versuchen Fulvenallen (59) aus dem Na-Salz des Tropon Tosylhydrazons zu erhalten [38,39], bestenfalls Spuren von 59 gebildet wurden. Da die Gasphasenthermolyse von 39, 40 und 43 bei 10^{-3} Torr und 450 °C über 50 in guten Ausbeuten Heptafulvalen 51 geliefert hatte, sollte geprüft werden, ob auf diesem Wege erzeugtes 50 bei höheren Temperaturen ebenfalls Fulvenallen (59) ergibt.

4.7.1. Thermolyse von 7-Acetoxynorbornadien (39), 3-Acetoxyquadricyclan (40), 7-Acetoxycycloheptatrien (43) und Benzylacetat bei Temperaturen von 600 °C und höher

7-Acetoxynorbornadien (39) wurde in einer Apparatur von Professor Wentrup* bei 700 °C und 10^{-3} Torr thermolysiert. Neben Essigsäure entstand in recht hoher Ausbeute 59 sowie eine geringe Menge Benzol. 59 ließ sich in diesem Fall nicht isolieren, sondern lediglich durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum nachweisen.

---

* Wir danken Herrn Professor Dr. C. Wentrup, Universität Marburg, für die Ausführung der Thermolyse von 39 bei 700 °C.

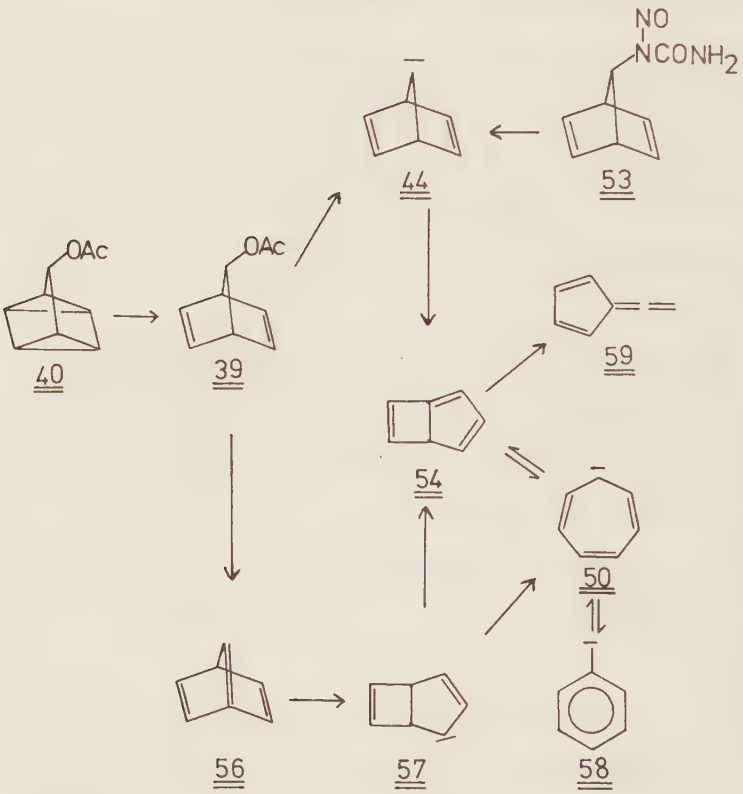
3-Acetoxyquadricyclan (40) und 7-Acetoxycycloheptatrien (43) wurden bei 600 °C und 10^{-3} Torr thermolysiert. Auch in diesen beiden Fällen wurde in recht guter Ausbeute Fulvenallen gebildet. Bei der Thermolyse von 40 entstand zusätzlich eine geringe Menge Benzol.

Weiterhin sollte geprüft werden, ob auch bei der Thermolyse von Benzylacetat Fulvenallen gebildet wird. Bei 10^{-3} Torr und 850 °C ging das Benzylacetat jedoch größtenteils unzersetzt über. Neben einer geringen Menge Essigsäure wurde etwas Stilben gefunden. Die gelbe Farbe des Pyrolysates ließ die Bildung von Fulvenallen (59) vermuten, es konnte aber nicht nachgewiesen werden. Bei 1000 °C gingen nur noch 30% des Benzylacetates unzersetzt über. Es wurde aber nur eine geringe Menge Essigsäure gebildet. Als Hauptprodukte entstanden Ethylbenzol (50%) und Diphenylethan (20%). Bei dieser Temperatur fand also hauptsächlich eine Homolyse der C-OAc-Bindung statt. Fulvenallen (59) wurde allenfalls in Spuren gebildet.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß Cycloheptatrienyliden (50) durchaus eine Zwischenstufe der Fulvenallenbildung sein kann. Das ist auch im Einklang mit dem ^{13}C-Markierungsexperiment von Crow und Paddon -Row [42,106], bei dem die gleichmäßige Verteilung der Markierung über alle Positionen durch rasche Umlagerungen 50 ⇌ 58 gedeutet wurde. Unter Berücksichtigung

der Umlagerung von 50 → 54 [109] kann folgendes Schema der Fulvenallenbildung aus 39 und 40 zugrundegelegt werden.

Schema 12



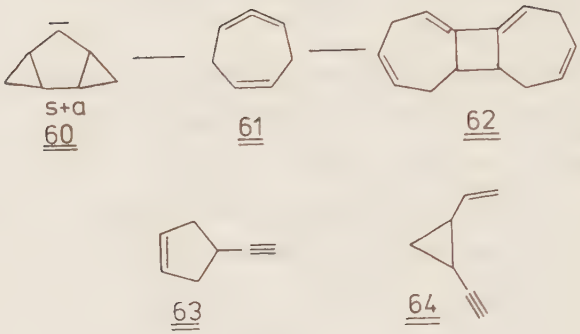
Eine ausführliche Übersicht über Carben-Carben-Umlagerung und den Mechanismus der Fulvenallenbildung in der auch die vorstehenden Ergebnisse berücksichtigt sind, gibt C. Wentrup [109].

5. Synthese und Thermolyse von syn- und anti-Tricyclo[4.1.0.$0^{2,4}$]hept-5-yl-acetat 70

In den vorangegangenen Abschnitten wurde häufig diskutiert, ob die Abspaltung von Essigsäure in einem synchronen Eliminierungsschritt geschieht, oder ob sich durch Heterolyse der C-OAc-Bindung zunächst ein Ionenpaar bildet und die kationische Komponente dann durch das Acetatgegenion deprotoniert wird. In der Reihe der C_7H_7-Acetate ließen sich diese Möglichkeiten nicht unterscheiden, da auch nach einer Umlagerung eines möglicherweise entstandenen C_7H_7-Kations durch Deprotonierung wieder ein C_7H_6-Carben entsteht.

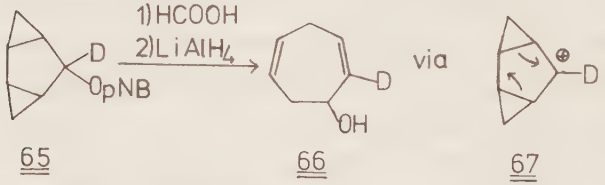
Diese Möglichkeiten sollten sich aber unterscheiden lassen, wenn man 70 der Gasphasenthermolyse unterwirft, denn es sind unterschiedliche Umlagerungsprodukte des syn- und anti-Tricyclo[4.1.0.$0^{2,4}$]hept-5-ylidens 60 [112,113] sowie des anti-Tricyclo[4.1.0.$0^{2,4}$]heptyl-kations 67 [114] bekannt. Das Carben 60 lagert nach Schema 13 um. In allen Fällen überwiegt die Bildung von 62 (39 - 94 %), während 63 nur bei hohen Temperaturen um 500 °C und 64 nur bei niedrigen Temperaturen < 300 °C entsteht.

Schema 13



Die nachstehende Umlagerung von 67 wurde bei der Formolyse von 65 formuliert [114].

Schema 14

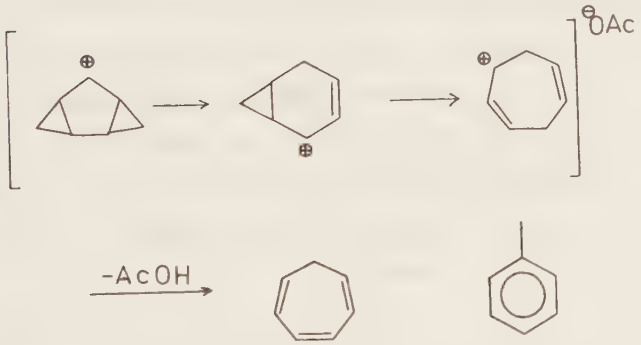


pNB = para-Nitrobenzoat

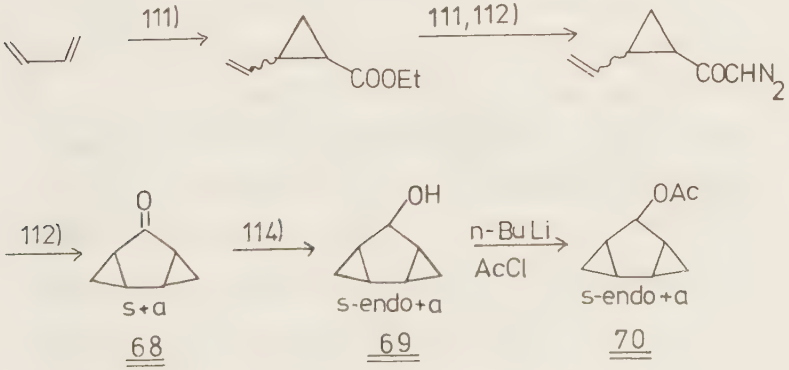
Auf die Thermolyse von 70 angewendet bedeutet das: Eine synchrone Eliminierung von Essigsäure sollte die Carbenfolgepunkte 62, 63 und 64 liefern. Dabei führt eine α-Eliminierung über 60 und eine β-Eliminierung über 61 in das Schema 13. Verläuft die Eliminierung von Essigsäure jedoch über eine kationische Zwischenstufe, so sollte nach einer Umlagerung die Eliminierung von Essigsäure zu

Cycloheptatrien führen, das bei den hier angewendeten Temperaturen zu Toluol isomerisiert [115].

Schema 15

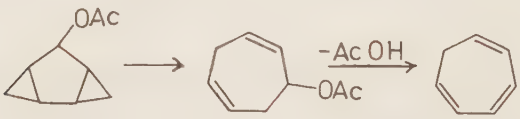


70 wurde entsprechend der angegebenen Literatur dargestellt. Die folgende Sequenz zeigt die wichtigsten Zwischenstufen:



Bei der Reduktion des Isomerengemisches 68 mit Lithiumaluminiumhydrid sollte aus 68s der endo-Alkohol 69s-endo entstehen [116].

Thermolyseversuche vom Isomerengemisch 70 zeigten, daß dieses bis 550 °C stabil ist. 70 wurde deshalb bei einer Temperatur von 630 °C und von 10^{-3} Torr thermolysiert. Das Kondensat enthielt neben unumgesetztem 70 (25 %), Toluol (56 %), Cycloheptatrien (ca. 15 %) und Essigsäure (ca. 75 %) noch eine geringe Menge einer weiteren Substanz, vermutlich Cyclohepta-2,5-dienylacetat (71).



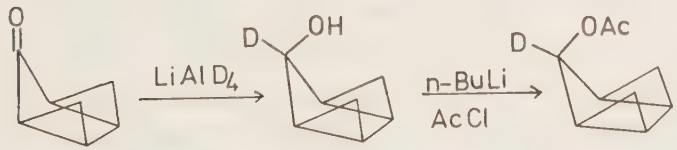
70 71

Um dies sicherzustellen wurde 70a analog Schema 14 [114] der Acetolyse mit 2% $HClO_4$ in Ac_2O/AcOH 10/1 unterworfen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum verschwanden die Signale der Dreiringprotonen und es erschienen die komplexen Multipletts von 71. Durch gaschromatographischen Vergleich dieses Reaktionsgemisches mit dem Thermolysat von 70 konnte die Anwesenheit von 71 gezeigt werden. Im Thermolysat des Reaktionsgemisches wurde Toluol nachgewiesen.

5.1. Thermolyse von 5-Deutero-syn-tricyclo-[4.1.0.0^{2,4}]hept-5-yl-endo-acetat (73)

Eine mögliche β-Eliminierung läßt sich ausschließen, wenn man für die Thermolyse das syn-Tricyclo-[4.1.0.0^{2,4}]hept-5-yl-endo-acetat (70s-endo) einsetzt, da diese Verbindung keine zur Acetoxygruppe cis-ständige β-Wasserstoffatome enthält. Verwendet man in 5-Stellung deuteriertes Material, so läßt sich aus dem Deuteriumgehalt der abgespaltenen Essigsäure der Anteil an α-Eliminierung abschätzen.

In einem weiteren Experiment sollte in 5-Stellung deuteriertes syn-Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]hept-5-yl-endo-acetat (73) thermolysiert werden. 68, durch Säulen Chromatographie des Isomerengemisches 68s + a an Kieselgel gewonnen [112], wurde durch Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid [116] und anschließende Acetylierung in 73 überführt.



68 72 73

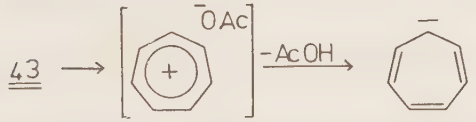
Die Thermolyse wurde bei 650 °C und 10^{-3} Torr durchgeführt. Die entstandene Essigsäure wurde wie in Ab-

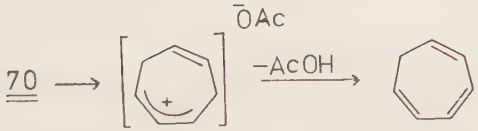
schnitt 4.5. mit Phenylisocyanat abgefangen und der entstandene N,N-Diphenylharnstoff massenspektroskopisch untersucht. Der Anteil an Deuteriummarkierung betrug 0.5 %. Aus dem Massenspektrum (30 eV) des entstandenen Toluols wurde der Deuterierungsgrad zu >95 % berechnet. Das bedeutet aber, daß eine α-Eliminierung von Essigsäure aus 73 nur in sehr untergeordnetem Maße stattfand.

Demnach dürfte die Thermolyse nach Schema 15 abgelaufen sein. Schon in früheren Arbeiten [45,67] wurden ionische Übergangszustände bzw. Ionenpaare als Zwischenstufen formuliert und damit Gerüstumlagerungen bei der Esterpyrolyse erklärt. In einer neueren Arbeit schlagen Wertz und Allinger [68] für die Esterpyrolyse einen Ionenpaarmechanismus vor, bei dem die kationische Komponente durch die Oberfläche stabilisiert wird und im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Proton verliert. Dieser Mechanismus ist durchaus im Einklang mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen. Lediglich bei sehr hohen Temperaturen verläuft die Reaktion zum Teil (Kap. 3) oder fast ausschließlich (Kap. 4.7.1.) über einen Radikalmechanismus. Diese Ergebnisse belegen ein weiteres Mal das Auftreten von ionischen Zwischenstufen bei der Gasphasenthermolyse von Acetaten.

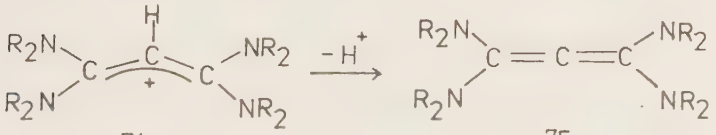
6. Bildung von 1,3-Diphenylallen bei der Gasphasenthermolyse von 1,3-Diphenylprop-1-yl-acetat (80)

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, daß durch die Gasphasenthermolyse eine Deprotonierung delokalisierter Carbeniumionen möglich ist, wie sie z.B. bei der Thermolyse von 43 und 70 formuliert werden können.





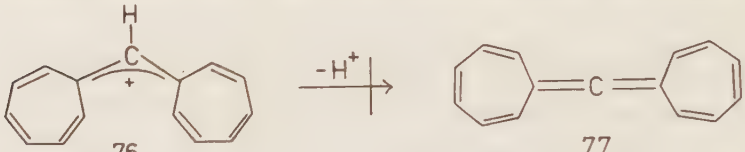
Weiterhin sind Deprotonierungen von stabilen delokalisierten Carbeniumionen wie 74 [117] und anderen Trimethinen sind bekannt [118-120].



74 75

In einer früheren Arbeit [85] haben wir Möglichkeiten zur Deprotonierung des 8-Cycloheptatrienyl-hepta-

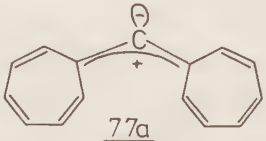
fulvenyliumions 76 [121,122] untersucht. Eine Deprotonierung von 76 mit starken Basen gelang aber nicht, stattdessen wurden Additionen und Redoxreaktionen beobachtet.



76 77

Das Massenspektrum von 76 zeigte aber unter anderem einen Peak bei 192 (42.3 %), der darauf hindeutete, daß im Massenspektrometer das Allen 77 entstanden sein könnte. Das gab uns die Hoffnung, daß es möglich sein könnte, durch Gasphasenthermolyse des entsprechenden Acetates das Allen 77 zu erhalten.

Die Untersuchung des Allen 77 erschien uns deshalb lohnenswert, weil wir vermuteten, 77 könne in einer zwitterionischen Form vorliegen, in der die Resonanzenergie des delokalisierten Carbeniumions zurückgewonnen wird.

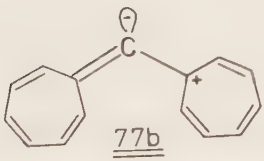


77a

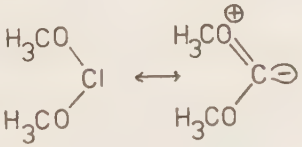
Die Schreibweise 77a erinnert an die zwitterionische Schreibweise für das Cycloheptatrienyliden 50a, mit

der dessen nucleophile Eigenschaften erklärt werden [123].

Schreibt man für 77 jedoch eine mesomere Form mit lokalisierten Ladungen 77b, so erkennt man, daß diese Struktur nicht den Charakter eines Carbens, sondern den eines Vinylanions besitzt. Sie unterscheidet sich auch deutlich von der carbanionischen Struktur, wie sie z.B. für das Dimethoxycarben formuliert werden kann.

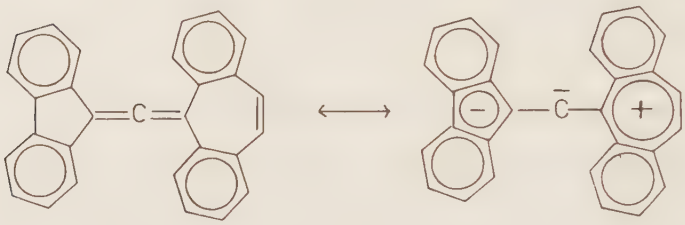


77b

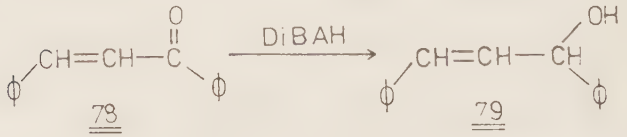


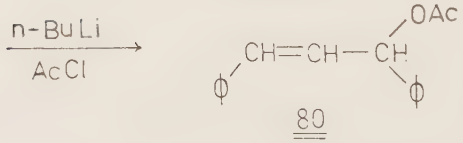
Damit kann erklärt werden, daß diese Allene durch Säuren am zentralen Kohlenstoffatom protoniert werden [117,124]. Wenn 77 auch zu der Gruppe der elektronenreichen Allene gehören sollte, müßte es durch Mineralsäuren wieder in das stabile 76 überführt werden können, das durch seine intensiv blaue Farbe leicht erkannt werden kann.

Eine Carbenstruktur kann jedoch für Push-Pull-Carbene formuliert werden [125]. Ein interessantes Beispiel [126] soll hier aufgeführt werden.



Da das 8-Cycloheptatrienylheptafulvenylium-tetrafluoroborat nur in begrenzten Mengen zugänglich ist [85,121], wollten wir als Modellverbindungen zunächst 1,3-Diphenylprop-2-en-1-yl-acetat (80) der thermolyse unterwerfen. 80 wurde aus dem Chalkon 78 durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid [127] und anschließende Acetylierung gewonnen.



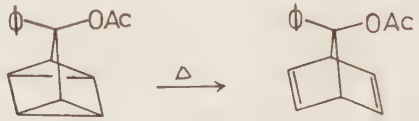


Thermolyseversuche ergaben, daß 80 bis zu einer Temperatur von 550 °C in der Gasphase stabil ist. Die Thermolyse bei 650 °C und 10^{-4} Torr in der Apparatur b) mit zwei Kühlfallen (0 °C und - 196 °C) führte zu einer teilweisen Abspaltung von Essigsäure. Diphenylallen wurde gaschromatographisch abgetrennt und durch sein Massen- und IR-Spektrum identifiziert.

Dieses Ergebnis ermutigte uns, analog zur Darstellung von Acetoxy(phenyl)cycloheptatrien 25 das 8-Cycloheptatrienheptafulvenyliumsalz 76 mit Kaliumacetat in Aceton umzusetzen. Das entstandene Produkt konnte aber nicht eindeutig charakterisiert werden und wurde direkt zur Thermolyse bei 450 °C und 10^{-4} Torr eingesetzt. Dabei polymerisierte der größte Teil im Verdampfungsgefäß. Es entstand nur eine sehr geringe Menge Kondensat in der Kühlfalle. Dieses wurde mit wenig Tetrafluorborsäure versetzt. Aus etwa entstandenem Allen 77 sollte durch Protonierung sofort 76 gebildet werden, das sich dann durch seine intensiv blaue Farbe zu erkennen geben sollte. Da aber kein positives Ergebnis erhalten wurde und die erneute Darstellung von 76 in Anbetracht der eigentlichen Zielsetzung dieser Arbeit zuviel Zeit in Anspruch genommen hätte, wurde auf weitere Experimente verzichtet.

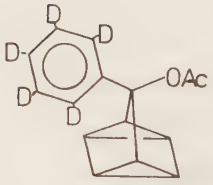
7. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß 3-Acetoxy-3-phenylquadricyclan (22) bei 300 - 350 °C und 10^{-4} Torr in der Gasphase sauber zu 7-Acetoxy-7-phenylnorbornadien (9) isomerisiert.

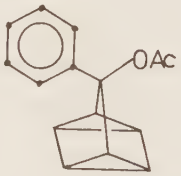


22 9

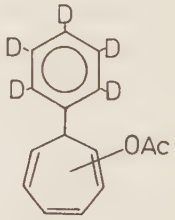
Durch Gasphasenthermolyse von Acetoxy(phenyl)cycloheptatrien (25), Benzhydrylacetat (12) sowie den deuteriummarkierten Verbindungen 3-Acetoxy-3-pentadeuterophenylquadricyclan (22a) und Acetoxy(pentadeuterophenyl)-cycloheptatrien (25a) sowie von 3-Acetoxy-3-[^{12}C]-phenylquadricyclan (22b)



22a

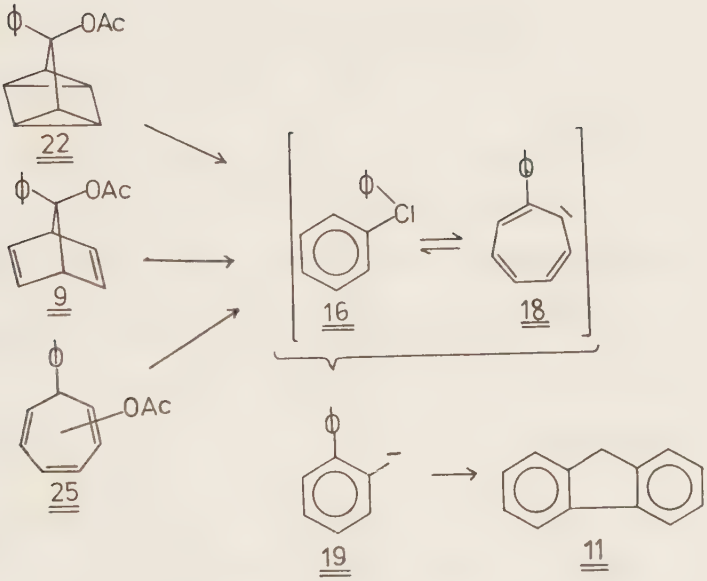


22b

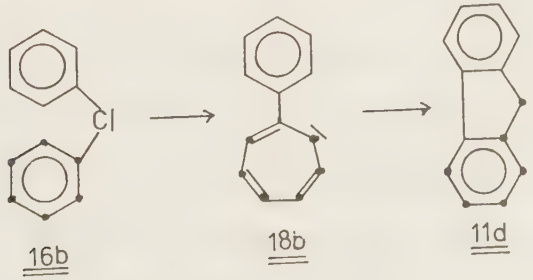


25a

konnte gezeigt werden, daß die Fluorenbildung bei der Gasphasenthermolyse von 7-Acetoxy-7-phenylnorbornadien (9) über das Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden-System verläuft, wie es in Schema 1 formuliert wurde.

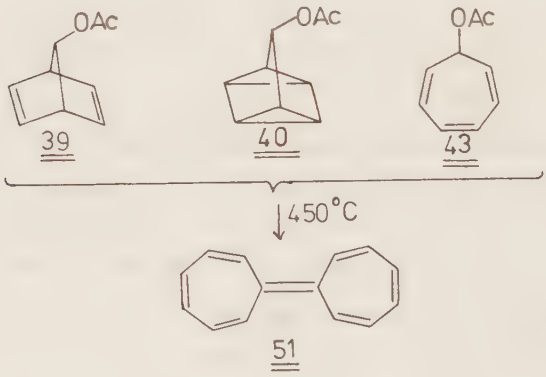


Die ^{12}C-Markierung belegt auch weitere Details der Diphenylcarben-Fluoren-Umlagerung. Das Erscheinen einer Markierung an C-9 im Fluoren ist ein weiterer Beweis für einen Ringerweiterungs-Ringverengungs-Mechanismus bei Carben-Carben-Umlagerungen in der Gasphase, wie er in Schema 1,8 und 9 formuliert wird.



Zudem ließ sich bei der Gasphasenthermolyse von Benzhydrylacetat (12) und Benzylacetat zeigen, daß bei den angewendeten hohen Temperaturen auch eine Homolyse der C-OAc-Bindung möglich ist.

Die Gasphasenthermolyse von 7-Acetoxynorbornadien 39, 3-Acetoxyquadricyclan 40 und 7-Acetoxycycloheptatrien 43 bei 450 °C lieferte in Ausbeuten von 53 - 68 % Heptafulvalen 51, das Dimere des Cycloheptatrienylidens 50.

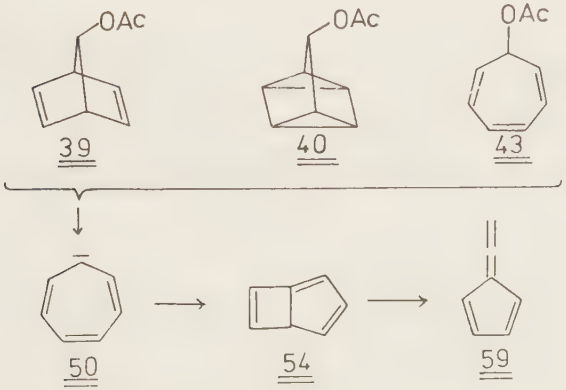


Die Entstehung von Benzol und Kohlenstoff bei der Thermolyse von 39 und 40 weist auf eine teilweise Beteiligung von Norbornanyliden 44 und Quadricyclanyliden 45 bei Bildung von Cycloheptatrienyliden 50 hin. In 7-Stellung deuteriertes 39 bzw. in 3-Stellung deuteriertes 40 ergaben bei der Thermolyse jedoch keine deuteriumhaltige Essigsäure. Daraus muß ge-

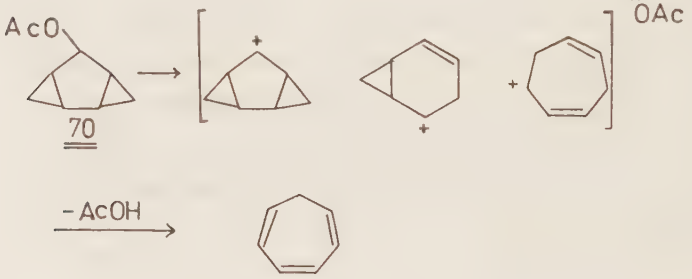
schlossen werden, daß eine α-Eliminierung von Essigsäure aus 39 und 40 nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß stattfand.

Eine Carbenumlagerung von Cycloheptatrienyliden (50) zu Phenylcarben 58 in der Gasphase konnte nicht nachgewiesen werden, da das Dimere von 58, Stilben, bei der Gasphasenthermolyse von 39, 40 und 43 nicht gebildet wurde.

Die Bildung von Fulvenallen aus 39, 40 und 43 bei Temperaturen über 600 °C zeigt, daß Cycloheptatrienyliden (50) durchaus eine Zwischenstufe bei der Fulvenallenbildung aus unterschiedlichen Vorläufern sein kann. Weiterhin wird dadurch die Annahme gestützt, daß auch das Bicyclo[3.2.0]hepta-1,3,6-trien (54) eine Zwischenstufe bei der Fulvenallenbildung sein kann.



Durch die Bildung von Toluol und Cycloheptatrien bei der Thermolyse von syn- und anti-Tricyclo$[4.1.0.0^{2,4}]$-hept-5-yl-acetat (62) wurde das Auftreten ionischer Übergangszustände bei der Gasphasenthermolyse von Acetaten aufgezeigt. Gestützt wird diese Aussage durch die Tatsache, daß aus 5-Deutero-syn-tricyclo-$[4.1.0.0^{2,4}]$hept-5-yl-endo-acetat (73) bei der Thermolyse nur 0.5 % deuterierte Essigsäure, das Produkt einer α-Eliminierung, gebildet wird, obwohl eine synchrone β-Eliminierung von Essigsäure aus diesem Molekül nicht möglich ist.



Schließlich zeigte die Thermolyse von 1,3-Diphenylprop--2-en-1-ylacetat (80), daß auch Allene prinzipiell durch Gasphasenthermolyse von Acetaten zugänglich sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer 157 und 457 aufgenommen.

Die UV-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer Beckmann Acta III aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden mit den Varian-Geräten T 60 und CFT 20 aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit den Varian-MAT-Geräten CH 7 und 711 aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Heraeus Mikro -CHN-Verbrennungsautomat (nach Monar) durchgeführt.

Für die Gaschromatographie wurden die Geräte Perkin -Elmer 900 und F 21 benutzt.

Markierte Verbindungen: C_6D_5 Br, $LiAlD_4$ Merck, $^{12}C_6H_6$ Amersham-Buchler.

2. Für die Thermolysen benutzte Apparaturen

Für die Thermolysen wurden folgende Apparaturen benutzt.

a) Ein waagerechtes mit Duranglasringen gefülltes Duranglasrohr (150 x 18 mm) mit angeschmolzenem Verdampfungsgefäß und kurzem senkrechten Abgang zur Kühlfalle. Die Heizung bestand aus einer Lage eines enggewickelten, glasfaserisolierten Konstantandrahtes von 18 Ω mit einer höchsten Leistungsaufnahme von 200 Watt. Die Stromversorgung erfolgte über ein Spannung-Strom-Konstant-Gerät 100 V, 10 A. Die Temperatur wurde während der Thermolyse durch ein Innenthermometer bestimmt. Es wurde eine Kühlfalle mit Kugelschliff und Dreiweghahn am Einlaß sowie Kühlwendel und Zweiweghahn am Anschluß zur Pumpe verwendet. Zur Kühlung wurde bis auf die angegebenen Ausnahmen flüssiger Stickstoff verwendet.

b) Ein waagerechtes, leeres Quarzrohr (200 x 16 mm) mit zwei Quarzschliffen Kern NS 14,5. Heizung und Stromversorgung wie unter a). Es wurde eine Heizspannungs-Temperaturkurve im Bereich 300 - 630 °C mit Hilfe eines Innenthermometers aufgenommen. Temperaturen im Bereich 630 - 750 °C wurden durch Extrapolation der Kurve zu höheren Heizspannungen bestimmt. Zur Erzielung eines besseren Vakuums wurde hier als Kühlfalle ein U-Rohr von 300 mm Gesamtlänge und 16 mm innerem Durchmesser benutzt. Kühlung wie unter a).

Das Vakuum wurde mit Hilfe eines Manometers nach Mc Leod an der Pumpenkühlfalle gemessen.

3. Synthese und Thermolyse von 3-Acetoxy-3-phenyl-quadricyclan (22)

(22) wurde nach Literaturangaben [4,5,29,61] dargestellt.

3.1. Thermolyse von 3-Acetoxy-3-phenylquadricyclan (22) bei 350 °C

300 mg (1.33 mmol) (22) wurden innerhalb 4 h bei 10^{-4} Torr in der Apparatur a) bei 350 °C thermolysiert. Nach dem Belüften mit Stickstoff wurde das Kondensat in der Kühlfalle mit wfr. CCl_4 versetzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte nur die Signale von 7-Acetoxy-7-phenylnorbornadien (9).

3.2. Thermolyse von 3-Acetoxy-3-phenylquadricyclan (22) bei 450 °C

500 mg (2.21 mmol) (22) wurden innerhalb 6 h bei 10^{-4} Torr in der Apparatur a) bei 450 °C thermolysiert. Das Kondensat wurde in CCl_4 aufgenommen. Anhand der ^{1}H-NMR-Signale (Spektrum Nr. 3), Methyl-H von Benzhydrylacetat und 9-H von Fluoren wurde das Molverhältnis zu 1:4.5 bestimmt. Es stimmt mit den Angaben [29] gut überein.

3.3. Synthese und Thermolyse von 3-Acetoxy-3-pentadeuterophenylquadricyclan (22a)

(22a) wurde analog zu (22) [29] ausgehend von C_6D_5Br gewonnen.

500 mg (2.16 mmol) (22a) wurden wie unter 3.2. thermolysiert. Durch präparative Schichtchromatographie (2 mm Kieselgel F 254 Merck) mit Petrolether/Ether 3:1 wurden 48 mg (9.6 %) (12a) und 253 mg (68.9 %) Fluoren (11b) gewonnen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 4 von (11b) erschien bei δ = 3.8 als t, $J_{H,D}$ = 3.0 Hz. Das Massenspektrum Nr. 2 von (11b) bei 14 eV zeigte einen Markierungsgrad von (95.2 ± 0.2 %) $[D_5]$-Fluoren und (4.8 ± 0,2 %) $[D_4]$-Fluoren und entsprach hierin dem des eingesetzten C_6D_5Br.

3.4. Synthese und Thermolyse von 3-Acetoxy-3-[^{12}C]-phenylquadricylan

1.0 g (13 mmol) [^{12}C] Benzol und 30 mg Eisenpulver wurden bei 0 °C über einen Zeitraum von 8 h dreimal mit je 0.8 g (zusammen 15 mmol) Brom versetzt. Nach Waschen mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde durch Fraktionierung an einer Mikro-Wendelnut-Kolonne (Fischer/Bad Godesberg) 1.1 g (54 %) [^{12}C]-Brombenzol

gewonnen. Dieses wurde wie oben in (22b) übergeführt.

256 mg (1.13 mmol) (22b) wurden wie unter 3.2. thermolysiert. Durch präparative Schichtchromatographie wie unter 3.3. wurden 110 mg (58.5 %) Fluoren und 24 mg (9.4 %) Benzhydrylacetat erhalten.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum Nr. 2 äquimolarer Mengen von unmarkiertem Fluoren und Malonsäuredimethylester wurde in CD_3CN als Lösungsmittel aufgenommen. Unter Zuhilfenahme des unentkoppelten Spektrums wurden folgende Signalzuordnungen getroffen:

($CDCl_3$ umgerechnet auf TMS): δ = 36.8 (C-9), 141.6 (C-8a, 9a), 143.1 (C-4a, 4b).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum Nr. 3 des markierten Fluorens wurde unter denselben Bedingungen aufgenommen und die Signalintensität von C-9 zu CH_2-Malonester, sowie von C-4a, 4b zu C-8a, 9a verglichen. Das Intensitätsverhältnis von C-9 zu CH_2-Malonester betrug beim unmarkierten Fluoren 1.0 und beim markierten 0.52 ± 0.05. Das Intensitätsverhältnis von C-4a, 4b/C-8a, 9a wurde im unmarkierten Fluoren zu 0.75 und im markierten Fluoren zu 1.0 bestimmt.

3.5. Thermolyse von Benzhydrylacetat (12) bei 450 und 550 °C

Jeweils 200 mg (0.88 mmol) (12) wurden bei 10^{-4} Torr und 450 bzw. 550 °C thermolysiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte jeweils nur die Anwesenheit von (12).

3.6. Darstellung von Acetoxy(phenyl)cycloheptatrien (25)

4.0 g (40 mmol) Kaliumacetat wurden mit 50 ml Aceton und 5 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 4.1 g (16 mmol) (24) wurde weitere 2 h erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen. Aus dem Filtrat wurde durch Destillation 1.3 g (36 %) (25) als gelbliches Öl vom Siedepunkt 122 °C/10^{-4} Torr gewonnen.

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 5 (CCl_4): δ = 1.7 - 2.0 (3s, 3H, CH_3CO), 4.7 - 5.0 (m), 5.2 - 5.75 (m), 5.8 - 6.4 (m), 6.5 - 6.9 (m), (6-Siebenring-H), 7.0 - 7.4 (m, 5 aromatische H).

$C_{15}H_{14}O_2$ (226.3)	Ber.	C 79.62	H 6.24
	Gef.	C 80.10	H 6.21

3.7. Thermolyse von Acetoxy(phenyl)cycloheptatrien (25)

1.0 g (4.41 mmol) (25) wurden innerhalb 2 - 3 h, wie unter 2.2. beschrieben, thermolysiert. Dabei verblieben ca. 40 % der Substanz polymer im Verdampfungsgefäß. Neben geringen Mengen Ausgangsmaterial wurde im Kondensat nur Fluoren (11) und Essigsäure nachgewiesen. Durch vergleichende Dünnschichtchromatographie (DC-Karte Kieselgel Merck, Petrolether/Ether 3:1) wurde die Anwesenheit von Benzhydrylacetat (12) ausgeschlossen.

3.8. Synthese und Thermolyse von Acetoxy(pentadeuterophenyl)cycloheptatrien (25a)

(25a) wurde analog zu (25) ausgehend von C_6D_5Br gewonnen. 400 mg (1.7 mmol) (25a) wurden wie unter 3.7. thermolysiert. Aus dem Kondensat wurden durch präparative Schichtchromatographie 84 mg (29 %) Fluoren (11b) abgetrennt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 6 und das Massenspektrum Nr. 3 (14 eV) entsprachen dem des unter 3.3. erhaltenen Produktes.

4. Thermolyse von Benzhydrylacetat (12) in der Apparatur b)

500 mg (2.21 mmol) (12) wurden während 6 h bei 10^{-4} Torr

und 650 °C in der Apparatur b) mit zwei Kühlfallen (0 °C und - 196 °C) thermolysiert. In der Tiefkühlfalle wurden Essigsäure und Fluoren (11) sowie eine geringe Menge Ausgangsmaterial (12) durch das ^{1}H-NMR -Spektrum Nr. 7 (CCl_4) und durch analytische Gaschromatographie (2000 x 3.2 mm, 3 % Dexil 300 auf Chromosorb W, He 42 psi, T = 220 °C) anhand von Vergleichsmaterial identifiziert.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 8 (CCl_4) des Kondensats der 0 °C Kühlfalle zeigte die Anwesenheit von Fluoren (11) sowie die einer weiteren Substanz, Tetraphenyläthan (36), das durch Umkristallisieren aus Petrolether 40 - 60 abgetrennt und durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 9 sowie sein Massenspektrum Nr. 4 identifiziert werden konnte. Durch analytische Gaschromatographie, wie vorstehend, wurde zudem eine geringe Menge Tetraphenyläthylan (35) durch Vergleich mit authentischem Material nachgewiesen. Das Verhältnis Fluoren (11), Essigsäure, Tetraphenyläthan (36), Tetraphenyläthylen (35) wurde aus dem Gaschromatogramm einer weiteren Thermolyse mit nur einer Kühlfalle zu 50:50:20:1 abgeschätzt (Daten wie oben).

5. Synthesen und Thermolysen der C_7H_7-Acetate

5.1. Synthese von 7-Acetoxynorbornadien (39) und 3-Acetoxyquadricyclan (40)

(39) und (40) wurden nach den Literaturangaben [79-82] dargestellt.

5.2. Synthese von 7-Acetoxycycloheptatrien (43)

6.1 g (50 mmol) Methoxycycloheptatrien (41) wurden in 40 ml Acetanhydrid gelöst und bei einer Temperatur von 15 - 20 °C (Wasserbad) unter Rühren tropfenweise mit 9.25 g (55 mmol) 48%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Dabei fällt schon ein Teil des gelben Tropyliumbromids (42) aus. Nach Absaugen wird noch zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 6.24 g (73 %) Tropyliumbromid (42).

6.24 g (36,5 mmol) Tropyliumbromid (42) wurden in 50 ml wfr. Aceton und 5 ml Acetanhydrid mit 7 g (70 mmol) wfr. Kaliumacetat versetzt und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Dann wurde abgesaugt und der Rückstand zweimal mit je 30 ml Ether gewaschen. Durch Destillation wurden 3.75 g (68,2 %) 7-Acetoxycycloheptatrien (43) erhalten.

5.3. Thermolyse von 3-Acetoxyquadricyclan (40) und Acetoxynorbornadien (39)

500 mg (3.3 mmol) (40) wurden bei 10^{-3} Torr während 4 h durch das auf 300 °C geheizte Thermolyserohr in der Apparatur a) sublimiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Kondensates zeigte nur die Anwesenheit von 7-Acetoxynorbornadien (39).

500 mg (3.3 mmol) (40) wurden wie oben bei 350 °C thermolysiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 10 (CCl_4) zeigte neben 7-Acetoxynorbornadien die Bildung von Benzol (ca. 10 %) und Essigsäure (ca. 10 %).

500 mg (3.3 mmol) (40) wurden wie oben bei 450 °C thermolysiert. Es entstand eine dunkle, rotbraune Verbindung. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 11 (CCl_4) des Kondensates zeigte nur Spuren von (39), Benzol (ca. 10 %), Essigsäure (90 %) sowie ein Signal bei δ = 5.9 ppm, das zunächst nicht zugeordnet wurde. Das Kondensat wurde in CCl_4 aufgenommen und mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Beim Einengen der organischen Phase zersetzte sich die rotbraune Verbindung.

500 mg (3.3 mmol) (39) wurden bei 450 °C wie oben thermolysiert. Es entstand ebenfalls eine dunkle rotbraune Verbindung. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 12 (CCl_4)

zeigte die Signale von Benzol (ca. 10 %) und Essigsäure (ca. 90 %) sowie ebenfalls ein Signal bei δ = 5.9, das nicht zugeordnet wurde.

5.4. Thermolyse von 7-Acetoxycycloheptatrien (43) und Benzylacetat

500 mg (3.3 mmol) 7-Acetoxycycloheptatrien (43) wurde während 6 h bei 10^{-3} Torr durch das auf 450 °C geheizte Thermolyserohr in Apparatur b) destilliert. Die Thermolyseprodukte wurden in zwei Kühlfallen (0 °C und - 196 °C) aufgefangen. In der ersten Kühlfalle wurden 203 mg (67 %) einer Substanz erhalten, die durch Vergleich mit Heptafulvalen (51) [97] identifiziert wurde.
^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 13 (CCl_4) δ = 5.9 (verbreitertes Singulett)
UV-Spektrum Nr.2 EtOH λ max. 234 nm und 362 nm [97]

Die Tiefkühlfalle enthielt nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 14 (CCl_4) Essigsäure und Benzol im Molverhältnis 10:1.

500 mg (3.3 mmol) 7-Acetoxycycloheptatrien (43) wurden während 3 h bei $5 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-2} Torr und 450 °C in der Apparatur wie oben thermolysiert. Das Kondensat der 0 °C-Kühlfalle wurde in einem Gemisch von 5 % Ether in Hexan aufgenommen und an 20 g basischem Aluminium-

oxid (Woelm, Aktivität III) mit 5 % Ether in Hexan chromatographiert. Es wurden 97 mg (32 %) Heptafulvalen (51) und 23 mg (7.7 %) Anthracen gefunden.

Das Kondensat der Thermolysen von Benzylacetat bei 10^{-3} Torr und Temperaturen von 550 °C, 650 °C und 750 °C enthielt jeweils nur das Ausgangsmaterial.

5.4.1. Thermolyse von 7-Acetoxynorbornadien (39) und 3-Acetoxyquadricyclan (40)

500 mg (3.3 mmol) (39) wurde während 4 h bei 10^{-3} Torr durch das auf 450 °C geheizte Thermolyserohr der Apparatur b) destilliert. Das Kondensat wurde in zwei Kühlfallen (0 °C und - 196 °C) aufgefangen. Die 0 °C -Kühlfalle enthielt 176 mg (58 %) Heptafulvalen (51).

500 mg (3.3 mmol) (40) wurden wie oben thermolysiert. Die 0 °C -Kühlfalle enthielt 161 mg (53 %) Heptafulvalen.

5.5. Synthese von 3-Acetoxy-3-deuteroquadricyclan (40a)

2.0 g (18.9 mmol) Quadricyclanon (20) wurden in 10 ml

wfr. THF gelöst und während einer halben Stunde zu 240 mg (5.7 mmol) $LiAlD_4$ in 30 ml wfr. THF getropft. Nach beendeter Zugabe wurde $\frac{1}{2}$ h auf 50 °C erwärmt und dann durch Zugabe von Eis und konzentrierter Ammonchlorid-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 1.65 g (80.9 %) Deuteroquadricyclanol erhalten.

1.65 g (15,1 mmol) Deuteroquadricyclanol wurden in 50 ml wfr. Hexan gelöst und durch eine Gummikappe mit Hilfe einer Spritze in kleinen Portionen unter Rühren mit (15.2 mmol) n-BuLi in 9.3 ml Hexan versetzt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde tropfenweise mit 1.4 g (18 mmol) Acetylchlorid versetzt (Spritze) und nach beendeter Zugabe $\frac{1}{2}$ h auf 40 °C erwärmt. Dann wurde abfiltriert und die Lösung zweimal mit je 10 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels wurde 1.9 g (75.4 %) 3-Acetoxy-3-deuteroquadricyclan erhalten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 15 entsprach dem von 40, jedoch fehlte das Signal bei δ = 5.45 (3-H).

5.5.1. Umlagerung von 3-Acetoxyquadricyclan (40) in 7-Acetoxynorbornadien (39) mit Norbornadienrhodiumchlorid

120 mg (40) wurden im NMR-Rohr mit 10 mg Norbornadienrhodiumchlorid [101] versetzt. Dabei ging (40) unter Erwärmung in (39) über. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 16 zeigte nur die Signale von (39).

800 mg (5.3 mmol) (40a) wurden in 2 ml wfr. Hexan gelöst und unter Rühren 3 mal mit je 10 mg Norbornadienrhodiumchlorid versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Produkt für die Thermolyse eingesetzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 17 (CCl_4) entspricht bis auf das fehlende 7-H-Signal dem von unmarkiertem Material.

5.5.2. Thermolyse von 3-Acetoxy-3-deuteroquadricyclan (40a)

500 mg (3.3 mmol) (40a) wurden wie unter 5.4.1. thermolysiert. Das Kondensat der Tiefkühlfalle wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in 5 ml wfr. Hexan aufgenommen, mit 1,5 ml frisch destilliertem Phenylisocyanat versetzt und ca. 1 h auf 50 °C erwärmt. Die ausgefallenen Kristalle von N,N-Diphenylharnstoff wurden abgesaugt und im Hoch-

vakuum getrocknet. Das Massenspektrum (70 eV) Nr. 5 zeigte einen Molpeak bei 212. Der (M+1) Peak war nicht größer als in unmarkierter Vergleichssubstanz. Das in der 0 °C -Kühlfalle abgeschiedene Heptafulvalen (51)zeigte einen Molpeak bei 182.

5.5.3. Thermolyse von 7-Acetoxy-7-deuteronorbornadien (39a)

500 mg (3.3 mmol) (39a) wurden wie unter 5.5.2. thermolysiert und aufgearbeitet. Das Massenspektrum (70 eV) Nr. 6 des entstandenen N,N-Diphenylharnstoffs zeigte keinen Anteil an deuteriertem Material. Das Massenspektrum des entstandenen Heptafulvalens (51) zeigte einen Molpeak bei 182.

5.6. Thermolyse von 3-Acetoxyquadricyclan (40) bei 600 °C

500 mg (3.3 mmol) (40) wurde während 4 h bei 10^{-3} Torr durch das auf 600 °C geheizte Thermolyserohr der Apparatur b) sublimiert. In der Kühlfalle (- 196 °C) wurde schon nach kurzer Zeit die intensiv gelbe Farbe von Fulvenallen (59) beobachtet. Nach Beendigung der Thermolyse wurde mit CCl_4 versetzt und sofort das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 18 aufgenommen. Die-

ses zeigte die Signale von Benzol, Essigsäure und Fulvenallen (59). Jedoch zersetzte sich 59 rasch zu nicht identifizierten dunklen Produkten.

5.6.1. Abfangversuch von Fulvenallen (59) mit Dimethylamin

40 wurde wie in 5.6. thermolysiert. Im Anschluß an die Thermolyse wurde Dimethylamin in die Kühlfalle kondensiert. Beim langsamen Aufwärmen reagierte das Dimethylamin mit der entstandenen Essigsäure jedoch so heftig, daß als Reaktionsprodukt nur dunkles Harz entstand.

5.7. Thermolyse von 7-Acetoxycycloheptatrien (43) bei 600 °C

500 mg (3.3 mmol) 43 wurden über einen Zeitraum von 4 h bei 10^{-3} Torr durch das auf 600 °C geheizte Thermolyserohr der Apparatur b) destilliert. In der Kühlfalle (- 196 °C) wurde das Auftreten einer intensiv gelben Verbindung beobachtet. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 19 (CCl_4) zeigte die Signale von Essigsäure und Fulvenallen (59).

5.8. Thermolyse von Benzylacetat bei 850 und 1000 °C

500 mg (3.3 mmol) Benzylacetat wurden bei $3 \cdot 10^{-3}$ Torr in 2 h durch ein auf 850 °C geheiztes Thermolyserohr destilliert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 20 (CCl_4) des Kondensates zeigte, daß Benzylacetat zum größten Teil unzersetzt übergegangen war. Daneben zeigte es die Anwesenheit von etwas Essigsäure und Stilben.
500 mg (3.3 mmol) Benzylacetat wurden bei 10^{-3} Torr in 4 h durch ein auf 1000 °C geheiztes Thermolyserohr destilliert. Das ^{1}H-NMR-Spketrum Nr. 21 zeigte die Signale von Äthylbenzol, Benzylacetat und 1,2 Diphenylethan im Verhältnis 50:30:20 sowie die einer geringen Menge Essigsäure (ca. 2 %). Fulvenallen war im ^{1}H-NMR -Spektrum nicht eindeutig zu erkennen.

6. Synthese von syn- und anti-Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]hept-5-yl-acetat (70)

Entsprechend der angegebenen Literatur [111,113] wurde das Isomerengemisch von syn- und anti-Tricyclo-[4.1.0.0^{2,4}]heptan-5-on (68) dargestellt. 2.0 g (18,5 mmol) 68 wurde mit 209 mg (5,5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml wfr. THF reduziert [114]. Dann wurde mit wenig Eis und 20 ml konzentrierter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässr. Phase noch zweimal mit

je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wurden 1.4 g (12.7 mmol) (68.7 %) der isomeren Alkohole 69 erhalten, die in 50 ml wfr. Hexan aufgenommen wurden. Unter Rühren wurde im Verlauf einer halben Stunde 8 ml einer 1.62 molaren Lösung von n-BuLi in Hexan (12.9 mmol) zugegeben. Nach weiterem zehnminütigem Rühren wurde tropfenweise mit 1.1 g (14 mmol) Acetylchlorid versetzt und anschließend noch $\frac{1}{2}$ h bei 50 °C gerührt. Dann wurde abfiltriert und die Lösung zweimal mit 10 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit $NaSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels wurden 1.5 g (74.6 %) der isomeren Acetate 70 erhalten.

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 22 (CCl_4) TMS extern δ=0.1 - 0.5 (m, 2 H); 0.65 - 1.05 (m, 2 H); 1.1 - 1.8 (m, 4 H), 1.95 - 2.05 (2 s, 3 H), 4.63 (m, 1 H).

$C_9H_{12}O_2$ 152.2 Ber. C 71.02 H 7.95
Gef. C 70.73 H 7.78

6.1. Thermolyse der isomeren syn- und anti-Tricyclo-[4.1.0.$0^{2,4}$]hept-5-yl-acetate 70

500 mg (3.29 mmol) (70) wurde während 5 h bei 10^{-3} Torr durch das auf 630 °C geheizte Thermolyserohr der Apparatur b) destilliert. Das Kondensat wurde mit CCl_4 ver-

setzt und das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 23 aufgenommen. Es zeigte die Anwesenheit von unumgesetzten (70) (25 %), Toluol (56 %), Cycloheptatrien (ca. 15 %) und Essigsäure (75 %), sowie etwas 2,5 Cycloheptadien-1-yl-acetat (71), das durch gaschromatographischen Vergleich (1500 x 6,4 mm, 5% SE 30 auf Chromosorb G, He 80 ml/min, 150 °C) mit dem aus 6.1.1. gewonnenem Produkt identifiziert wurde.

6.1.1. Darstellung von 2,5 Cycloheptadien-1-yl-acetat (71)

1.1 g (10 mmol) [Anti-tricyclo 4.1.0.0^{2,4}]heptan-5-ol (69a) wurde unter Eiskühlung tropfenweise zu 5 ml einer 2%igen Lösung von Perchlorsäure in Essigsäure/Acetanhydrid 1:10 gegeben. Im ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 24 verschwanden die Signale der Dreiringprotonen und es erschienen die komplexen Multipletts des 2,5 Cycloheptadienylteiles [114]. Das Reaktionsgemisch wurde direkt zur Gaschromatographie und zur Thermolyse bei 650 °C eingesetzt. Im Pyrolysat wurde neben Essigsäure und Acetanhydrid Toluol gefunden.

6.2. Synthese von 5-Deutero-syn-tricyclo[4.1.0.$0^{2,4}$]-hept-5-yl-endo-acetat (73)

3.5 g des rohen Ketons (68s + a) wurden durch Säulenchromatographie an 200 g Kieselgel 60 0.063 - 0,2 mm, Merck, in Anlehnung an die Vorschrift [112] gewonnen. Zunächst wurden mit 1 l CCl_4, 20 Tropfen pro Minute eluiert. Dadurch wurden die meisten Verunreinigungen entfernt. Dann wurden 800 ml CCl_4/CH_2Cl_2 (1:1) auf die Säule gegeben und anschließend das syn-Isomer mit 500 ml Methylenchlorid eluiert. Das anti-Isomer wurde anschließend mit Ether von der Säule gewaschen. Ausbeute 0.8 g syn-Tricyclo[4.1.0.$0^{2,4}$]heptan-5-on (68s) und 1.1 g anti-Tricyclo[4.1.0.$0^{2,4}$]heptan-5-on (68a). Das syn-Isomer (68s) wurde entsprechend der Vorschrift in 6. mit Lithiumaluminiumdeuterid zum endo-Alkohol reduziert, n-BuLi/Acetylchlorid in das Acetat überführt. Ausbeute 400 mg (35.3 %) 5-Deutero-syn-tricyclo[4.1.0.$0^{2,4}$]hept-5-yl-endo-acetat (73).

6.3. Thermolyse von 5-Deutero-syn-tricyclo 4.1.0.$0^{2,4}$-hept-5-yl-endo-acetat (73)

400 mg (2.61 mmol) 73 wurden bei 10^{-3} Torr während 4 h durch das auf 650 °C geheizte Thermolyserohr der Apparatur b) destilliert. Das Kondensat wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in 5 ml wfs. Hexan aufgenommen,

mit 1 ml frisch destilliertem Phenylisocyanat versetzt und 30 min auf 45 °C erwärmt. Der ausgefallene N,N-Diphenylharnstoff wurde abgesaugt mit wenig wfr. Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Massenspektrum Nr. 7 (70 eV) zeigte einen um 0.5 % größeren (M + 1) Peak als unmarkiertes Material.

Das Massenspektrum Nr. 8 (30 eV) des entstandenen Toluols zeigte nur 3 Signale:

92 ME (6.28 %) 93 ME 100 % 94 ME (7.96 %)

7. Synthese von 1,3-Diphenylprop-2-en-1-yl-acetat (80)

12 g (57,7 mmol) 1,3-Diphenylprop-2-enon wurden in 200 ml wfr. THF gelöst. Bei 20 °C wurden in 2 h mit 65 ml einer ca. 1.0 molaren Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (65 mmol) in Hexan (Schering, Bergkamen) zugetropft. Es wurde noch 1 h gerührt und dann mit Eis und gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Es wurde vom Niederschlag abgesaugt und dieser noch zweimal mit je 100 ml heißem Methanol gewaschen. Aus den vereinigten Extrakten wurden 9,5 g (78,4 %) reines (ohne 1,3-Diphenylpropanol) 1,3 Diphenylprop-2-en-1-ol erhalten. Ein Teil davon wurde wie unter 6 mit n-BuLi/Acetylchlorid in das Acetat 80 überführt.

7.1. Thermolyse von 1,3-Diphenylprop-2-en-1-yl-acetat (80)

500 mg (2.4 mmol) 80 wurden bei 10^{-4} Torr während 6 h durch das 550 °C geheizte Thermolyserohr der Apparatur b) destilliert. Das Kondensat enthielt nur 80 . Mit weiteren 500 mg 80 wurde die Thermolyse bei 650 °C unter Verwendung von zwei Kühlfallen (0 °C und - 196 °C) ausgeführt. In der 0 °C -Kühlfalle bildete sich ein schwach gelbes Kondensat. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte, daß 80 zum Teil unzersetzt übergegangen war. Durch Gaschromatographie (1500 x 3,2 mm 3 % SE 30 auf Chromosorb G, He 40 psi, 140 °C) wurde eine geringe Menge einer Substanz mit dem Molekulargewicht 192 (Massenspektrum Nr. 9) gewonnen, die durch die Allenbande bei 1950 cm^{-1} (IR-Spektrum Nr. 5) als Diphenylallen identifiziert wurde.

7.2. Versuch zur Darstellung des 8-Cycloheptatrienyl-heptafulvenyliumacetats

1.0 g (10 mmol) Kaliumacetat wurden in 20 ml Aceton und 2 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden 800 mg (2.86 mmol) 8-Cycloheptatrienyl -heptafulvenylium - tetrafluoroborat (76) zugegeben. Nach einer Stunde wurde abgesaugt und der Rückstand zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen. Aus den ver-

einigten Filtraten wurde durch Abdestillieren der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum 700 mg eines bräunlichen Öls erhalten, das noch etwas Kaliumacetat enthielt. Eine kleine Probe dieser Substanz wurde mit wenig wässr. Tetrafluoroborsäure versetzt. Es trat sofort die intensiv blaue Farbe von 76 auf.

7.3. Thermolyse des unter 7.2. gewonnenen Produktes

Das unter 7.2. gewonnene Produkt wurde in der Apparatur b) bei 10^{-4} Torr und 450 °C thermolysiert. Dabei polymerisierte jedoch der größte Teil im Verdampfungsgefäß. In der Kühlfalle hatte sich etwas Kondensat niedergeschlagen. Es wurde mit etwas THF und Tetrafluoroborsäure versetzt. Eine Blaufärbung durch Protonierung des eventuell gebildeten Allens 77 zu 76 trat nicht auf.

8. Massenspektroskopische Bestimmung von Deuterium in Essigsäure

Monodeuteroessigsäure (CH_3COOD) wurde auf einen Deuteriumgehalt von 4% verdünnt. 200 mg davon wurden in 5 ml wfr. Hexan mit 1 ml Phenylisocyanat versetzt und auf 40°C erwärmt. Der entstandene N,N Diphenylharnstoff wurde abgesaugt und der Deuteriumgehalt massenspektroskopisch (Spektrum Nr. 9) zu (3,8 $\pm$ 0,3)% bestimmt.

Literaturverzeichnis

1) W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

2) W. Kirmse, Carbene Chemistry, Second Edition, Academic Press, New York 1971.

3) M. Jones Jr. und R.A. Moss, Carbenes Vol. 1, John Wiley and Sons, New York 1973.

4) R.A. Moss und M. Jones Jr., Carbenes Vol. 2, John Wiley and Sons, New York 1975.

5) W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 1 (1965).

6) M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

7) M. Makosza, A. Kacprowicz und M. Fedorynsky, Tetrahedron Lett. 1975, 2119.

8) G. Köbrich, Angew. Chem. 84, 557 (1972).

9) G.L. Closs und J.J. Coyle, J. Org. Chem. 31, 2759 (1966).

10) G.W. Cowell und A. Ledwith, Quart. Rev. 24, 119 (1970).

11) R.H. Shapiro, Organic Reactions 23, 405 (1976).

12) G.L. Closs, W.A. Böll, H. Heyn und V. Dev, J. Amer. Chem. Soc. 90, 173 (1968).

13) A.M. Mansoor und I.D.R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1966, 1733.

14) E.O. Fischer, Pure and Appl. Chem. 24, 407 (1970).

15) E.O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974).

16) R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968).

17) G.W. Griffin, Angew. Chem. 83, 604 (1971).

18) G.W. Griffin und N.R. Bertoniere in M. Jones Jr. und R.A. Moss, Carbenes Vol. 1, John Wiley and Sons, New York 1973.

19) R.W. Hoffmann, Angew. Chem. 83, 595 (1971).

20) G. Herzberg und J. Shoosmith, Nature 183, 1801 (1959).

21) W.M. Jones, R.C. Joines, J.A. Myers, T. Mitsuhashi, K.E. Krajca, E.E. Waali, T.L. Davis und A.B. Turner, J. Amer. Chem. Soc. 95, 826 (1972), dort weitere.

22) a. E. Hedaya und M.E. Kent, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3283 (1971).

b. siehe auch Lit. 38) und 74).

23) D.M. Golden, G.N. Spokes und S.W. Benson, Angew. Chem. 85, 602 (1973).

24) M. Knudsen, Ann. Phys. 28, 75, 999 (1909).

25) S. Dushman und J.M. Lafferty, Scientific Foundations of Vacuum Technique, 2. Aufl., John Wiley and Sons, New York 1962.

26) a. C.H. de Puy und R.W. King, Chem. Rev. 60, 431 (1960).

b. M. Hanack und W. Kraus in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1972, Bd. 5/1b, S. 105.

27) a. W.S. Trahanovsky, C.C. Ong, J.G. Pataky, F.L. Weill, P.W. Mullen, J.C. Clardy und R.S. Hansen, J. Org. Chem. 36, 3575 (1971).

b. U.E. Wiersum und T. Nieuwenhuis, Tetrahedron Lett. 1973, 2581.

c. E. Hedaya, Acc. Chem. Res. 2, 367 (1969).

d. P. de Mayo, Edeavor 31, 135 (1972).

e. W.D. Crow und R.K. Solly, Austr. J. Chem. 19, 2119 (1966).

28) G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977).

29) R. Schüttler, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1973.

30) R.W. Hoffmann und R. Schüttler, Chem. Ber. 108, 844 (1975).

31) W. Kirmse, Carbene Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 403, siehe auch Lit. 102).

32) R.W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969).

33) A.F. Breazeale, Ph. D.-Thesis, University of Washington, 1964.

34) R.K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2347 (1972).

35) H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, Chem. Ber. 106, 3824 (1973); für Literaturhinweise s.S. 3838.

36) H. Babsch, H. Fritz und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1975, 4677.

37) H. Staudinger und R. Endle, Chem. Ber. 46, 1437 (1913).

38) C. Wentrup und K. Wilczek, Helv. Chim. Acta 53, 1459 (1970).

39) J.A. Myers, R.C. Joines und W.M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4740 (1970).

40) H.D. Harrison und F.P. Lossing, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1052 (1960).

41) F.O. Rice und J.D. Michaelsen, J. Phys. Chem. 66, 1535 (1962).

42) W.D. Crow und M.N. Paddon-Row, Austr. J. Chem. 26, 1705 (1973).

42a) Vgl. die Umlagerung von 7-Phenylnorbornadien in Diphenylmethan in Lit. 42).

43) G. Crank und F.W. Eastwood, Austr. J. Chem. 17, 1392 (1964).

44) H. Kwart und D.P. Hoster, J. C. S. Chem. Commun. 1967, 1155.

45) H. Kwart und H.G. Ling, ebenda 1969, 302.

46) A.P.M. van der Veek und F.H. van Putten, Tetrahedron Lett. 1970, 3951.

47) P.C. Oele und R. Louw, ebenda 1972, 3623.

48) W.S. Trahanovsky und M.G. Park, J. Org. Chem. 39, 1448 (1974).

49) R.F.C. Brown, F.W. Eastwood und G.L. McMullen, J. C. S. Chem. Commun. 1975, 328.

50) R.F. Bacon, Amer. Chem. J. 33, 68 (1905) und zwar S. 90.

51) C. Wentrup, Tetrahedron 30, 1301 (1974).

52) P.R. Story und S.R. Fahrenholtz, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1623 (1965).

53) R.K. Lustgarten und H.G. Richey, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 96, 6393 (1974).

54) W.M. Jones, Angew. Chem. 84, 306 (1972).

55) P.W. Dillon und G.R. Underwood, J. Amer. Chem. Soc. 96, 779 (1974).

56 R.L. Tyner, W.M. Jones, Y. Öhren und J.P. Sabin, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3765 (1974).

57) Vgl. R.W. Hoffmann, K.R. Eicken, H.J. Luthardt und B. Dittrich, Chem. Ber. 103, 1547 (1970).

58) W.K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 58, 1099 (1975).

59) W. von E. Doering und L.H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3203 (1954).

60) A.P. ter Borg und H. Kloosterziel, Rev. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 741 (1963).

61) R.W. Hoffmann, R. Schüttler und I.H. Loof, Chem. Ber. 110, 3410 (1977).

62) H.J. Dauben, Jr., L.R. Honnen und K.M. Harmon, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960).

63) J.W. Wilt und D. Piskiewicz, Chem. & Ind. (London) 1963, 1761.

64) K. Okamoto, K. Komatsu, O. Murai, O. Sagaguchi und Y. Matsui, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 1785 (1973).

65) K. Okamoto, K. Momatsu und O. Sagaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan 47, 2431 (1974).

66) M.R. Willcott und E. Goerland, Tetrahedron Lett. 1966, 6341.

67) E.U. Emovon, J. Chem. Soc. (B) 1966, 588.

68) D.H. Wertz und N.L. Allinger, J. Org. Chem. 42, 698 (1977).

69) A. Maccoll, Adv. Phys. Org. Chem. 3, 91 (1965).

70) G.G. Smith und F.W. Kelly, Progr. Phys. Org. Chem. 8, 75 (1971).

71) R.W. Thies und L.E. Schick, J. Amer. Chem. Soc. 96, 456 (1974).

72) R.K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc 94, 2347 (1972).

73) W.J. Baron, M. Jones, Jr. und P.P. Gaspar, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4739 (1970).

74) C. Wentrup, Topics in Current Chemistry 62, 173 (1976).

75) J. Csomor, Diplomarbeit Universität Marburg, 1974.

76) C.D. Gutsche, G.L. Bachman und R. S. Coffey, Tetrahedron 18, 617 (1962).

77) P.B. Shevlin und A.P. Wolf, Tetrahedron Lett. 1970, 3987.

78) W.M. Jones und C.L. Ennis, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3069 (1967).

79) Gratismuster der "Deutsche Shell Chemie Gesellschaft mbH.", Hamburg-Wilhelmsburg, Reiherstiegdeich 229.

80) P.R. Story und S.R. Fahrenholtz, Org. Syn. 44, 12 (1964).

81) P.R. Story, J. Org. Chem. 26, 287 (1961).

82) P.G. Gassmann und D.S. Patton, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7276 (1968).

83) C.M. Orlando, Jr. und K. Weiss, J. Org. Chem. 27, 4714 (1962)

84) T. Nozoe und K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 665 (1965).

85) I.H. Loof, Diplomarbeit Universität Marburg, 1975.

86) Für die Darstellung von Tropyliumbromid siehe auch W. von E. Doering und L.H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3203 (1954).

87) C.M. Kay in R.A. Moss und M. Jones Jr., Carbenes Vol.2, John Wiley and Sons, New York 1975.

88) W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2. Aufl. Academic Press, New York 1971, S. 58.

89) W.M. Jones, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

90) R.F.C. Brown, F.W. Eastwood, S.T. Lim und G.L. McMullen, Austr. J. Chem. 29, 1705 (1976).

91) Eventuell zerfällt 46 auch in Acetaldehyd und Kohlenmonoxid. Vgl. dazu die Reaktion von Essigsäure mit atomarem Kohlenstoff. J.H. Plonka und P.S. Skell, Tetrahedron Lett. 1970, 4557.

92) W.C. Herndon und C.L. Lowry, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1922 (1964).

93) S.J. Cristol und R. Caple, J. Org. Chem. 31, 585 (1966).

94) R.K. Lustgarten und H.G. Richey, Jr., Tetrahedron Lett. 1965, 4655.

95) M. Brookhart, R.K. Lustgarten, D.L. Harris und S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1971, 943.

96) B. Franzus, M.L. Scheinbaum, D.L. Waters und H.B. Bowlin, J. Amer. Chem. Soc. 98, 1241 (1976).

97) W.M. Jones und C.L. Ennis, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6391 (1969).

98) Vgl. die Bildung des Dimeren eines Cycloallens P.H. Gebert, P.W. King, R.A. LaBar und W.M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2357 (1973).

99) Beilstein, Handbuch der Org. Chem., Bd. 12, S. 440.

100) Vgl. die Reduktion von Quadricyclanon mit Natriumbordeuterid in 96).

101) F.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3178.

102) R.C. Joines, A.B. Turner und W.M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7754 (1969).

103) P. Schissel, M.E. Kent, D.J. McAdoo und E. Hedaya, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2147 (1970).

104) M.J.S. Dewar und D. Landman, J. Amer. Chem. Soc. 99, 6179 (1977).

105) G.G. Vander Stouw, Ph. D. Dissertation, Ohio State University (1964); Diss. Abstr. 25, 6974 (1965).

106) W.D. Crow und M.N. Paddon-Row, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4746 (1972).

107) H.J. Hagemann und U.E. Wiersum, Chem. Brit. 9, 206 (1973).

108) C. Wentrup, E. Wentrup Byrne und P. Müller, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977, 210.

109) C. Wentrup in R.A. Abramovitch, Reactive Intermediates, Vol. 1, Plenum Press, London 1978.

110) C. Wentrup, Chimia 31, 258 (1977).

111) E. Vogel, R. Erb, G. Lenz und A.A. Bothner-By, Justus Liebigs Ann. Chem. 682, 1 (1965).

112) O.T. Garza, Dissertation, University of Florida, 1975.

113) W.R. Dolbinger, Jr., O.T. Garza und B.H. Al-Sader, J. Amer. Chem. Soc. 97, 5038 (1975).

114) J.J. Gajewsky und Chung Nan Shih, Tetrahedron Lett. 1970, 2967.

118) K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 434, 34 (1923).

119) R. Wizinger und G. Renckhoff, Helv. Chim. Acta 24, 369 E (1941).

120) W. Grahn und K. Steinbach, unveröffentlichte Ergebnisse.

121) Y. Kayama, M. Oda und Y. Kitahara, Chem. Lett. 1973, 1169.

122) I. Fleming, J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, 1019.

123) R.A. Moss und M. Jones Jr., Carbenes Vol. 1, John Wiley and Sons, New York 1973, S. 282.

124) R.W. Hoffmann, W. Schäfer und U. Bressel, Chem. Ber. 105, 2111 (1972).

125) E. Winterfeldt, Synthesis, 1975, 617.

126) J.S. Hine, Divalent Carbon, Ronald Press, New York 1974, S. 170.

127) L. Salisbury, J. Org. Chem. 37, 4075 (1972).

Lebenslauf

Am 15. April 1948 wurde ich als Sohn des Bauingenieurs Herbert Loof und seiner Ehefrau Margarethe, geb. Hensen, geboren.

Nach Besuch der Volksschule Brake-Boitwarden und des Gymnasiums Brake legte ich dort im Juni 1967 im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig das Abitur ab.

Von Juli 1967 bis September 1968 leistete ich den 15-monatigen Grundwehrdienst ab.

Im Oktober 1968 begann ich das Chemiestudium an der Technischen Universität Clausthal, wo ich im Oktober 1970 die Diplomchemiker Vorprüfung ablegte. Im Herbst 1971 wechselte ich an die Philipps-Universität Marburg, wo ich in der Zeit von März 1974 bis März 1975 meine Diplomarbeit "Reaktionen des 8-Cycloheptatrienylheptafulvenyliumions mit Basen" unter Anleitung von Prof. Dr. R.W. Hoffmann anfertigte. Unter seiner Anleitung entstand auch die vorliegende Dissertation in der Zeit von April 1975 bis November 1977. Während dieser Zeit hatte ich die Stelle einer wissenschaftlichen Hilfskraft inne.